

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra chemie



Syntéza a charakterizace fotoaktivních kompozitů
typu g-C₃N₄/montmorillonit

Synthesis and characterization of photoactive composites
based on g-C₃N₄/montmorillonite

Autor: Marie Chmelařová

Vedoucí bakalářské práce: doc. Ing. Lenka Kulhánková, Ph.D.

Ostrava 2017

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra chemie

Zadání bakalářské práce

Student: **Marie Chmelařová**
Studijní program: **B3909 Procesní inženýrství**
Studijní obor: **3909R014 Procesní inženýrství a metody kontroly kvality**
Téma: **Syntéza a charakterizace fotoaktivních kompozitů typu g-C₃N₄/montmorillonit**
Synthesis and characterization of photoactive composites based on g-C₃N₄/montmorillonite
Jazyk vypracování: **čeština**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracování literární rešerše dané problematiky.
2. Příprava kompozitů melamin/montmorillonit a jejich kalcinace za vzniku g-C₃N₄/montmorillonit.
3. Charakterizace vlastností připravených kompozitů dostupnými metodami (Ramanova a infračervená spektroskopie, rentgenová difrakční analýza, atd.)
4. Fotokatalytické experimenty a jejich vyhodnocení.

Oxid dusný patří mezi nejvýznamnější znečišťující látky, které poškozují ozonovou vrstvu Země, a tím se významnou měrou podílí na skleníkovém efektu. Jednou z možností jak snížit koncentraci oxidu dusného v ovzduší, je jeho fotokatalytický rozklad na kyslík a dusík.

V rámci bakalářské práce budou připraveny kompozity s melaminem interkalovaným ve struktuře resp. povrchově ukotveným na krystalické matici vrstevnatého silikátu montmorillonitu. Tyto kompozity budou kalcinovány při různých teplotách a testovány pro fotokatalytický rozklad oxidu dusného. Součástí práce bude také charakterizace struktury připravených kompozitů a fotoaktivních kompozitů dostupnými metodami.

Cílem práce bude optimalizovat metodu přípravy fotoaktivních kompozitů s ohledem na jejich účinnost.

Seznam doporučené odborné literatury:

1. Weiss Z., Kužvart M.: Jílové minerály, Univerzita Karlova v Praze, Nakladatelství Karolinum, 2005.
2. Dong G., Zhang Y., Pan Q., Qiu J.R.: A fantastic graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) material: Electronic structure, photocatalytic and photoelectronic properties. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 20 (2014) 33–50.
3. Papailias I., Giannakopoulou T., Todorova N., Demotikalib D., Vaimakisc T., Trapalisa, C.: Effect of processing temperature on structure and photocatalytic properties of g-C₃N₄. Applied Surface Science 358 (2015) 278–286.
4. Richter R., Caillol S.: Fighting global warming: the potential of photocatalysis against CO₂, CH₄, N₂O, CFCs, tropospheric O₃, BC and other major contributors to climate change. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 12 (2011) 1.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

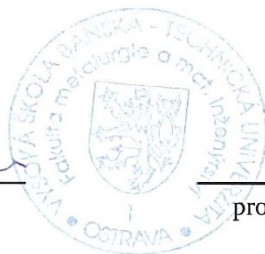
Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Lenka Kulhánková, Ph.D.**

Datum zadání: 30.11.2016

Datum odevzdání: 28.04.2017



prof. Ing. Petr Praus, Ph.D.
vedoucí katedry



prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty

Zásady pro vypracování bakalářské práce

I.

Bakalářskou prací (dále jen BP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia, a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání bakalářské práce:

- | | |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list | 6. Obsah BP |
| 2. Originál zadání BP | 7. Textová část BP |
| 3. Zásady pro vypracování BP | 8. Seznam použité literatury |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 9. Přílohy |
| 5. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky | |

ad 1) Titulní list je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.

ad 2) Originál zadání BP obdrží student na oborové katedře.

ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování bakalářské práce“ následují za originálem zadání BP. („Zásady pro vypracování bakalářské práce“ jsou ke stažení na webových stránkách fakulty).

ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listu (ke stažení na webových stránkách fakulty) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání BP. V případě, že BP vychází ze spolupráce s jinými právníky a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním BP.

ad 5) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listu česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.

ad 6) Obsah BP se uvádí na zvláštním listu. Zahrnuje názvy všech číslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části BP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.

ad 7) Textová část BP obvykle zahrnuje:

- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním BP;
- Vlastní rozpracování BP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
- Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků BP z hlediska stanoveného zadání.

BP bude zpracována v rozsahu min. 25 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující doporučené úpravy - písmo Times New Roman 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm, zarovnání do bloku. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 9). Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám.

Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. Matematické vzorce musí být číslovány (v kulatých závorkách). U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury. Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

ad 8) BP bude obsahovat alespoň 10 literárních odkazů, z toho nejméně 3 v některém ze světových jazyků. Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690. Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu BP.

ad 9) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části, např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Bakalářskou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahoře: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra

uprostřed: *BAKALÁŘSKÁ PRÁCE*

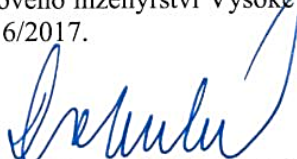
dole: *Rok* *Jméno a příjmení*

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě. Po vložení BP do IS EDISON bude provedena její kontrola na plagiátorství.

IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování bakalářské práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem bakalářského studia Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2016/2017.

Ostrava 2. 11. 2016


Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka Fakulty metalurgie a materiálového inženýrství
VŠB-TU Ostrava


PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byla seznámena s tím, že na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. – autorský zákon, zejména §35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 – školní dílo);
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB – TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě bakalářskou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že bakalářská práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB – TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce. Souhlasím s tím, že údaje o bakalářské práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB – TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB – TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB – TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že odevzdáním své bakalářské práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou bakalářskou práci vypracovala samostatně.

V Ostravě 5. 5. 2017


podpis (jméno a příjmení studenta)

Na tomto místě chci poděkovat své vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Lence Kulhánkové, Ph.D. za její podporu, vstřícnost, trpělivost a cenné rady při vedení mé bakalářské práce. Zároveň chci poděkovat Ing. Karle Čech – Barabaszové, Ph.D., Mgr. Kateřině Mamulové Kutlákové, Ph.D., doc. Ing. Michalu Ritzovi, Ph.D., Ing. Jiřímu Pavlovskému, Ing. Martinu Reli, Ph.D., Ing. Marcelu Šihorovi a prof. Ing. Kamile Kočí, Ph.D. za spolupráci při získávání výsledků této práce, doc. RNDr. Richardu Dvorskému, Ph.D. a Ing. Ladislavovi Svobodovi za odborné rady.

V neposlední řadě děkuji rodině a přátelům za podporu v průběhu studia.

Tato bakalářská práce obsahuje výsledky, kterých bylo dosaženo při řešení projektu podporovaného Grantovou agenturou České republiky (GA 16-10527S).

Abstrakt

Bakalářská práce je zaměřena na přípravu fotoaktivních kompozitů typu g-C₃N₄/montmorillonit. Práce je rozdělena do dvou částí: teoretické a praktické. Teoretická část je věnována vlastnostem melaminu, g-C₃N₄, fylosilikátům (montmorillonitu) a fotokatalýze. V praktické části jsou popsány jednotlivé metody přípravy kompozitů melamin/montmorillonit a melamin hydrochlorid/montmorillonit, které byly dále kalcinovány na různé teploty. Vzniklé vzorky se charakterizovaly dostupnými analytickými metodami (rentgenová difrakční analýza, infračervená spektroskopie, difúzně reflektanční spektroskopie a fotoluminiscence) s cílem potvrdit přítomnost g-C₃N₄. Vybrané vzorky byly analyzovány pomocí fotoproudové spektroskopie, která zúžila počet vzorků dále testovaných na fotokatalytický rozklad oxidu dusného.

Klíčova slova

melamin, g-C₃N₄, montmorillonit, kompozit, fotokatalýza

CHMELÁŘOVÁ, Marie. *Syntéza a charakterizace fotoaktivních kompozitů typu g-C₃N₄/montmorillonit*. Ostrava 2017. Bakalářská práce. VŠB – Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce doc. Ing. Lenka Kulhánková, Ph.D., 55 s.

Abstract

The bachelor thesis is focused on the preparation of photoactive composites based on g-C₃N₄/montmorillonite. The thesis is divided into two parts: theoretical and practical. The theoretical part deals with the properties of melamine, g-C₃N₄, phyllosilicates (montmorillonite) and photocatalysis. In the practical part describes the individual methods of preparation of melamine/montmorillonite and melamine hydrochloride/montmorillonite composites, which were further calcined at different temperatures. The resulting samples were characterized by the available analytical methods (X-ray diffraction, infrared spectroscopy, diffuse reflection spectroscopy and photoluminescence) to confirm the presence of g-C₃N₄. Selected samples were analysed using photocurrent spectroscopy, which reduced the number of samples further tested for photocatalytic decomposition of nitrous oxide.

Key words

melamine, g – C₃N₄, montmorillonite, composite, photocatalysis

CHMELAROVÁ, Marie. *Synthesis and characterization of photoactive composites based on g-C₃N₄/montmorillonite*. Ostrava 2017. Bachelor thesis. VŠB – Technical University of Ostrava. Supervisor Assoc. Prof. Ing. Lenka Kulhánková, Ph.D., 55 p.

OBSAH

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ		- 12 -
1	ÚVOD	- 13 -
2	TEORETICKÁ ČÁST	- 14 -
2.1	Vliv oxidu dusného na životní prostředí	- 14 -
2.2	Fotokatalýza	- 15 -
2.3	Vlastnosti melaminu	- 19 -
2.4	g-C ₃ N ₄	- 20 -
2.4.1	Historie nitridu uhlíku	- 20 -
2.4.2	Vlastnosti g-C ₃ N ₄	- 20 -
2.5	Jílové minerály	- 22 -
2.5.1	Vlastnosti jílových minerálů	- 22 -
2.5.2	Struktura jílových minerálů	- 22 -
2.5.3	Struktura fylosilikátů	- 24 -
2.5.4	Minerály skupiny smektitů	- 26 -
2.5.5	Montmorillonit	- 27 -
2.6	Kompozity	- 28 -
2.7	Interkalace	- 28 -
2.7.1	Metody přípravy kompozitů	- 30 -
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	- 31 -
3.1	Chemikálie	- 31 -
3.2	Příprava kompozitů	- 32 -
3.2.1	Vzorek č. 1	- 32 -
3.2.2	Vzorek č. 2	- 32 -
3.3	Kalcinace vzorků	- 33 -
3.4	Principy použitých metod	- 36 -
3.4.1	Rentgenová difrakční analýza	- 36 -
3.4.2	Infračervená spektroskopie	- 36 -
3.4.3	Difúzní reflektanční spektroskopie	- 36 -
3.4.4	Fotoluminiscence (fluorescence)	- 37 -

3.5	Charakterizace vzorků	- 37 -
3.5.1	Rengenová difrakční analýza	- 37 -
3.5.2	Infračervená spektroskopie	- 37 -
3.5.3	Difúzní reflektanční spektroskopie	- 38 -
3.5.4	Fotoluminiscence	- 38 -
3.5.5	Fotoproudová spektroskopie	- 38 -
3.5.6	Fotokatalýza	- 39 -
4	VÝSLEDKY MĚŘENÍ A JEJICH DISKUZE	- 40 -
4.1	Rentgenová difrakční analýza	- 40 -
4.2	Infračervená spektroskopie	- 42 -
4.3	Difúzně reflektanční spektroskopie	- 48 -
4.4	Fotoluminiscence	- 49 -
4.5	Fotoproudová spektroskopie	- 50 -
4.6	Fotokatalytický rozklad N ₂ O	- 51 -
5	ZÁVĚR	- 52 -
6	CITOVANÁ LITERATURA	- 53 -

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Symbol/zkratka	Jednotka	Význam
E_{bg}	eV	energie zakázaného pásu
g-C₃N₄	-	grafitizovaný nitrid uhlíku
MMT_P	-	montmorillonit PortaClay
UVA	-	typ spektrální oblasti pro UV záření (315 do 400 nm)

1 ÚVOD

Naše životní prostředí je neustále zatěžováno únikem škodlivých látek, které se v atmosféře mění na produkty ničící ozonovou vrstvu a podílejí se na vzniku skleníkového efektu. Mezi tyto látky patří také oxid dusný, který napomáhá rozkladu ozonové vrstvy. Jednou z možností, jak zabránit tomu, aby naše životní prostředí nebylo zatěžováno těmito polutanty, je jejich fotokatalytický rozklad na látky, které nejsou škodlivé. Pro fotokatalytický rozklad oxidu dusného lze použít polovodičový materiál $\text{g-C}_3\text{N}_4$, který má velmi zajímavé vlastnosti, a proto se jeví jako vhodný fotokatalyzátor.

V teoretické části této práce je zpracována literární rešerše dané problematiky. Je zde popsán vliv oxidu dusného na životní prostředí, a jeho možný rozklad pomocí fotokatalýzy. V dalších kapitolách jsou popsány vlastnosti jednotlivých prekurzorů použitých pro přípravu kompozitů typu $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{montmorillonit}$, a také možné postupy jejich přípravy.

Experimentální část práce je věnována přípravě dvou typů kompozitů na bázi melamin/montmorillonit a melamin hydrochlorid/montmorillonit. Následnou kalcinací těchto kompozitů na teploty 450, 550, 600, 620, 650 a 700 °C byly připraveny vzorky, které byly dále testovány na přítomnost $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Pro charakterizaci připravených materiálů byly použity tyto metody: rentgenová difrakční analýza, infračervená spektroskopie, difúzně reflektanční spektroskopie, fotoluminiscence a fotoproudová spektroskopie. U vybraných vzorků byla zjišťována fotokatalytická aktivita při rozkladu oxidu dusného. Výsledky z provedených analýz jsou jasně zformulovány v diskuzi a závěru.

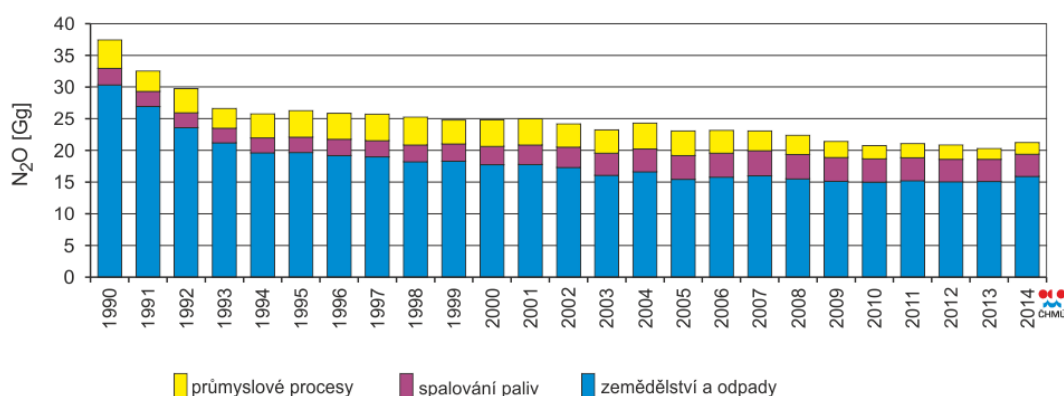
Cílem této práce bylo optimalizovat metodu přípravy kompozitu typu $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{montmorillonit}$, který bude vykazovat příznivé fotokatalytické vlastnosti.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Vliv oxidu dusného na životní prostředí

Oxid dusný je aktivní atmosférický stopový plyn. Vzniká při nitrifikaci amoniaku, produkci hnojiv za aerobních podmínek, ale také při denitrifikaci dusičnanů za anaerobních podmínek probíhajících v pedosféře a hydrosféře činností mikroorganismů. Oxid dusný je v malém množství emitován do ovzduší při spalování fosilních paliv v energetice a v dopravě. [1] [2]

Na *obr. 2.1* je vidět, že největší emise oxidu dusného pochází ze zemědělství a spalováním odpadů.



Obr. X.3 Emise oxidu dusného v sektorovém členění, 1990–2014

Obr. 2.1 Emise oxidu dusného v letech 1990–2014, převzato z [3].

Oxid dusný je schopen absorbovat infračervené záření, tím se řadí mezi jeden ze skleníkových plynů. Skleníkový efekt se podílí na globálním oteplování planety Země. Oxid dusný se tedy řadí mezi látky poškozující ozonovou vrstvu. [2]

Díky jeho dlouhé životnosti v atmosféře lze oxid dusný nalézt i ve stratosféře, kde dochází k přeměně oxidu dusného na oxid dusnatý (1). [4]



Oxid dusný je hlavním zdrojem oxidu dusnatého ve stratosféře. Při reakci oxidu dusnatého s ozónem (2) dochází k destrukci ozónu a ztenčování ozónové vrstvy [4].



Další reakce, při níž oxid dusný ničí ozonoféru, je jeho fotochemický rozklad (3), kdy uvolněný atom kyslíku (generovaný kyslíkový atom v excitovaném stavu) reaguje s molekulou ozónu (4). [4]



Jednou z možností, jak snížit koncentraci oxidu dusného, je jeho fotokatalytický rozklad na kyslík a dusík.

2.2 Fotokatalýza

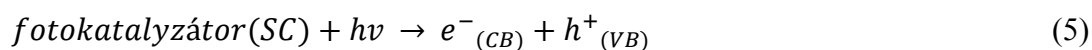
Fotochemické reakce probíhají, pokud daná látka absorbuje světelné záření. Mezi fotochemické procesy patří heterogenní fotokatalýza, při které dochází k rozkladu za přítomnosti fotokatalyzátoru a světelného záření o určité vlnové délce. Řada látek se rozkládá samovolně působením světla, fotokatalyzátory jsou látky, které jejich rozklad urychlují. [5]

V polovodiči jsou energetické hladiny elektronu uspořádány do energetických pásů – valenčního a vodivostního pásu. Nejvyšší zaplněný energetický pás je valenční pás (VB) a nejnižší neobsazený energetický pás je vodivostní pás (CB). Energetický rozdíl mezi vodivostním a valenčním pásem nám udává šířku zakázaného pásu (E_{bg}) a je jednou z důležitých charakteristik polovodiče. V *tabulka 1* jsou vybrané polovodiče a jejich šířka zakázaného pásu. [5]

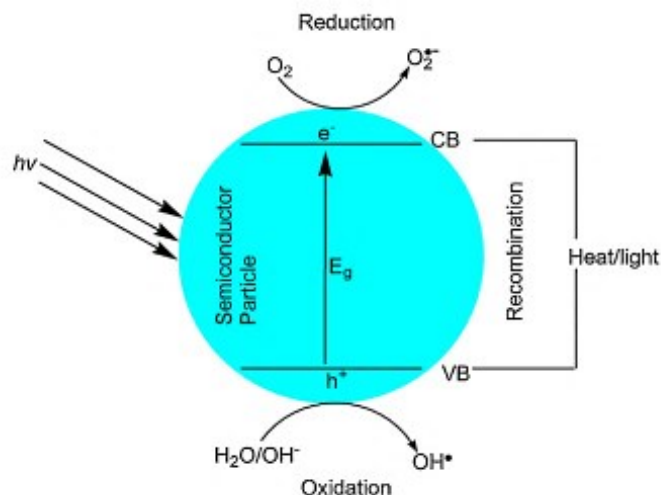
Tabulka 1: Vybrané polovodiče a jejich hodnoty zakázaného pásu, převzato z [5] a upraveno.

Polovodič	E _{bg} (eV)	Polovodič	E _{bg} (eV)
<i>Fe₂O₃</i>	2,3	<i>CdSe</i>	1,7
<i>CdS</i>	2,5	<i>g-C₃N₄</i>	2,7
<i>WO₃</i>	2,8	<i>Cu₂O</i>	2,2
<i>TiO₂ (rutil)</i>	3,0	<i>V₂O₅</i>	2,4
<i>TiO₂ (anatas)</i>	3,2	<i>CeO₂</i>	2,94
<i>ZnO</i>	3,2	<i>ZnS</i>	3,6
<i>SnO₂</i>	3,5	<i>SiC</i>	3,0

Fotokatalýza probíhá na povrchu polovodiče a její průběh je znázorněn v rovnici (5). Je-li polovodič (SC) ozářen světlem, jehož kvanta mají energii vyšší, než je šířka zakázaného pásu energií, spustí se charakteristická reakce a dojde k excitaci elektronu z valenčního pásu do vodivostního pásu za vzniku páru díra – elektron podle (5). Tyto částice se potom mohou podílet na redoxních reakcích na povrchu částic. [5]

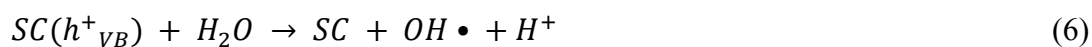


Pokud vhodný akceptor nezachytí tyto defekty, dojde během několika μs k rekombinaci uvnitř nebo na povrchu částice a uvolní se energie ve formě tepla. Při zachycení defektu akceptorem dojde na povrchu částice ke kombinaci mezi elektronem a akceptorem (redukční reakce). Kladně nabitá „díra“ h^{+} může elektrony přijmout z donorových skupin (oxidační reakce). Schéma zobrazující další cestu páru (elektron – díra) po excitaci je zobrazeno na obr. 2.2. [5]



Obr. 2.2 Fotokatalytické procesy v polovodiči, převzato z [5].

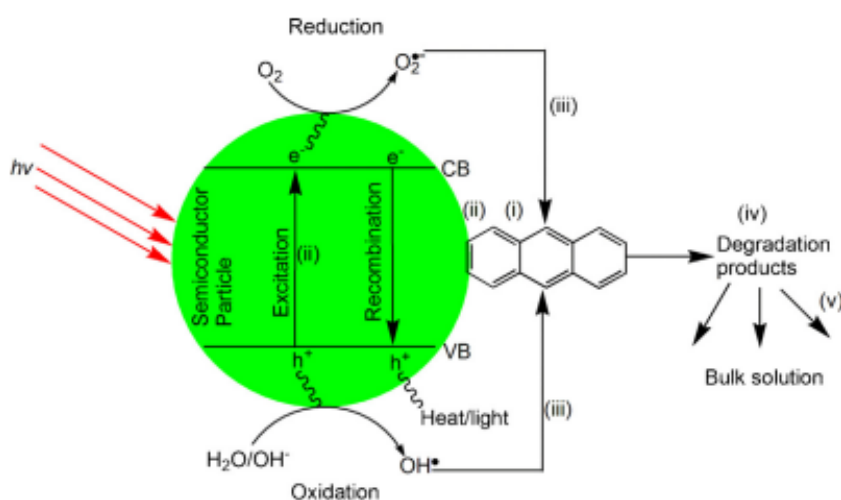
Díra ve valenčním pásu zachycuje hydroxidové ionty (OH^-) nebo vodu (H_2O), za vzniku extrémně silné oxidující hydroxylové skupiny ($OH \bullet$). Elektrony ve vodivostním pásu zachycují molekulární kyslík (O_2), za vzniku superoxidového radikálu ($O_2^- \bullet$), který je dalším důležitým oxidačním činidlem. Hydroxylové a superoxidové radikály se podílejí na degradaci organických znečišťujících látek za vzniku oxidu uhličitého, vody nebo jiné anorganické látky. Reakce, při kterých vznikají tyto radikály jsou uvedeny v rovnicích (6) – (12). [5]



Hydroxylový radikál je jedno z nejsilnějších oxidačních činidel a jeho neselektivní povaha mu umožňuje oxidovat širokou škálu organických sloučenin. Superoxidový radikál se může buď oxidací organické látky, nebo přímo podrobit další reakci za vzniku hydroxylové skupiny, jak je znázorněno v (11). [5]

Proces degradace znečišťujících látek lze shrnout do pěti bodů, které jsou také zobrazeny na obr. 2.3.

- i) přesun hmoty z organických znečišťujících látek prostřednictvím difúze, a poté z objemu roztoku na povrch polovodiče
- ii) adsorpce organické znečišťující látky na povrch polovodiče a excitace polovodiče
- iii) degradace organické sloučeniny pomocí oxidace
- iv) desorpce degradačních produktů z aktivního povrchu fotokatalyzátoru
- v) degradační produkty difundují z fotokatalyzátoru [5]

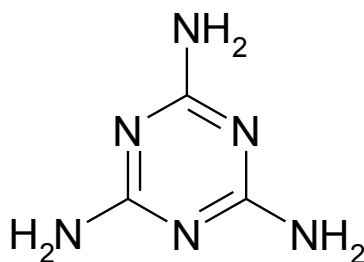


Obr. 2.3 Kroky popisující degradaci znečišťujících látek, převzato z [5].

2.3 Vlastnosti melaminu

Melamin (2,4,6–triamino–1,3,5–triazin *obr. 2.4*) je syntetická, organická sloučenina, která ve svém přirozeném stavu je bílý krystalický prášek, dobře rozpustný v horké vodě, špatně rozpustný v alkoholu, pyridinu, glycerolu a nerozpustný v nepolárních rozpouštědlech. Při vysokých teplotách se melamin endotermicky rozkládá, uvolňuje se z něj amoniak, který ředí kyslík a další hořlavé plyny. Melamin byl poprvé syntetizován v roce 1834 německým chemikem Justusem von Liebigem z kyanamidu vápenatého. V současnosti se průmyslově vyrábí rozkladem močoviny. [5] [6]

Melamin obsahuje 66 % dusíku, což předurčuje jeho využití pro širokou škálu aplikací, např. pro výrobu plastických hmot, lepidel, vrstvených materiálů, nátěrových hmot, látek zpomalujících hoření apod. Zahříváním melaminu s formaldehydem se připravuje melamin–formaldehydová pryskyřice (Melmac), která se používá k výrobě plastového nádobí, vysokotlakých laminátových desek nebo laminátových podlah. Melamin a další triazinové sloučeniny se používají ve směsi v hnojivech jako bohatý zdroj dusíku. Melamin se také nelegálně používá na zvýšení obsahu bílkovin v potravinách, konkrétně přidáním do mléčné výživy pro děti nebo do krmiv pro zvířata. Mezi nejdůležitější retardéry hoření na bázi dusíku patří právě látky, které obsahují melamin nebo jeho soli. [5] [6]

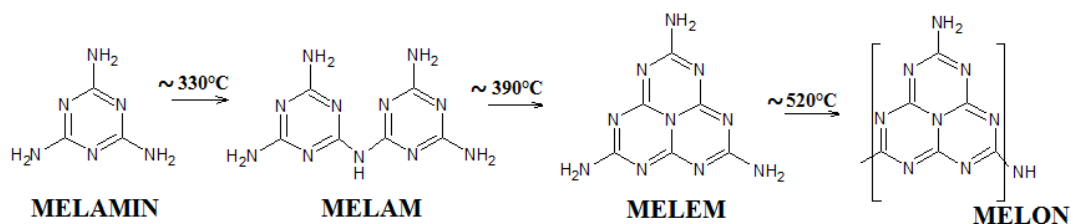


Obr. 2.4 Vzorec melaminu.

2.4 g-C₃N₄

2.4.1 Historie nitridu uhlíku

Nitridy uhlíku mohou existovat ve více alotropních modifikacích s různými vlastnostmi. Poprvé provedl syntézu nitridu uhlíku Berzelius zahřátím thiokyanatanu rtuťnatého. Syntézou nitridu uhlíku se také zabýval J. von Liebig, který pro něj navrhl v roce 1834 vzorec C₆N₉H₃. Jeho syntézu založil na pyrolýze chloridu amonného s thiokyanátem draselným. Výsledný produkt byla žlutá, krystalická, ve vodě nerozpustná látka, která byla pojmenována jako melon. Struktura nitridu uhlíku byla pak popsána E. Franklinem v roce 1922, jenž předpověděl, že g-C₃N₄ by se mohl získat zahřáním melonu. [8]



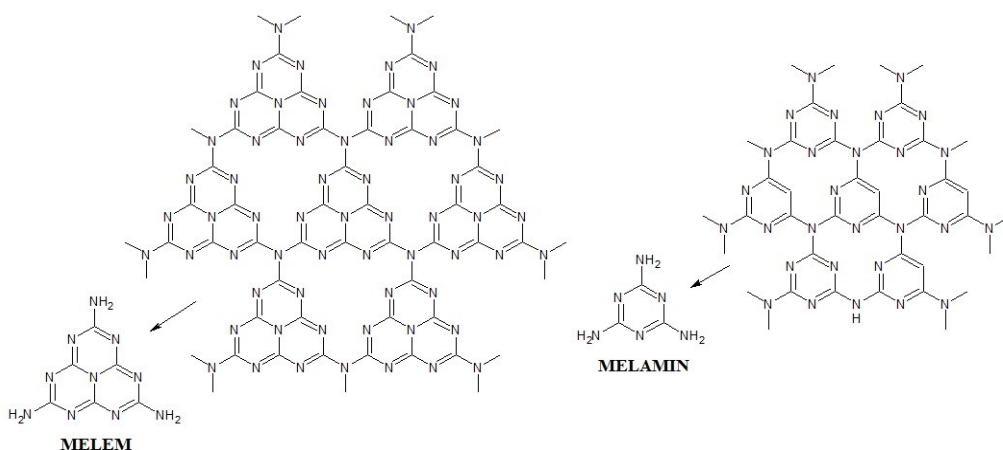
Obr. 2.5 Schéma polykondenzace melaminu na různé produkty
(melam, melem, melon).

2.4.2 Vlastnosti g-C₃N₄

Grafitizovaný nitrid uhlíku, nesoucí označení g-C₃N₄, vzniká polymerací prekurzorů bohatých na dusík. Při kondenzaci C-N vazby vznikají dvojrozměrné tri-s-triazin vrstvy propojené přes terciární amino skupiny. Jako prekurzory pro přípravu jsou používány kyanamid, dikyanamid, melamin, triazin, heptazinové deriváty, nověji také močovina a thiomočovina. [9] Na obr. 2.5 lze vidět, že zahřátím melaminu dochází k jeho přeměně za vzniku různých meziproduktů: melamu, melemu a melonu. Zahřátím melonu na teplotu $\sim 550^{\circ}\text{C}$ vzniká g-C₃N₄ [9]. Na obr. 2.6 je znázorněna struktura, která se skládá ze s-triazinových nebo tri-s-triazinových (heptazinových) jednotek, spojených přes dusík.

Nitridy uhlíku tvoří různé polymerní fáze, které se liší svými vlastnostmi a prostorovým uspořádáním. Mezi tyto fáze nitridu uhlíku patří g-C₃N₄, ale také např.

α - C₃N₄, β - C₃N₄, pseudokubický C₃N₄ nebo kubický C₃N₄. [10]



Obr. 2.6 Tri-s-triazin a s-triazin jako základ struktury g-C₃N₄.

Tento nový druh polymerního materiálu (g-C₃N₄) má vysokou chemickou a tepelnou stabilitu, výborné optické a elektronické vlastnosti. g-C₃N₄ může být použit jako nekovový fotokatalyzátor ve viditelné oblasti. Jeho zakázaný pás 2,7 eV umožňuje absorbovat záření do 450 nm (viditelná oblast modrého světla) [9]. Díky speciálním polovodičovým vlastnostem vykazuje g-C₃N₄ neočekávanou katalytickou aktivitu pro celou řadu reakcí, např. aktivace benzenu, trimerizační reakce nebo aktivace oxidu uhličitého. g-C₃N₄ se považuje za jeden z nejstabilnějších alotropů ze skupiny nitridu uhlíku. Podobně jako grafit, má g-C₃N₄ zaplněnou dvojrozměrnou strukturu, přičemž každá vrstva je složena z konjugovaných rovin spojených přes sp² atomy uhlíku a dusíku. Vazby v g-C₃N₄ jsou polární kovalentní, a jeho jednotlivé vrstvy jsou vázány pouze Van der Waalsovými silami. [10]

Nitridy uhlíku by se měly skládat pouze z atomu dusíku a uhlíku, jenže doposud nebyl g-C₃N₄ připraven tak, aby neobsahoval nečistoty. Bylo zjištěno, že zahřátí vhodného prekursoru na určitou teplotu ovlivňuje fyzikálně-chemické vlastnosti výsledného g-C₃N₄ (např. strukturu pórů, fotokatalytické vlastnosti apod.). V závislosti na reakčních podmínkách se tedy získávají materiály s různými vlastnostmi a reaktivitou. [9]

2.5 Jílové minerály

„Jíl je směsný přírodní materiál, primárně složený z jemně zrnitých minerálů, který je obecně plastický při přiměřeném obsahu vody a ztvdne po vysušení či vypálení.“
[11]

Hlavní součást jílu tvoří především fylosilikáty, které jsou složeny z vrstevnaté struktury. Kromě fylosilikátu mohou být v jílu obsaženy i jiné minerály či organická hmota, jenž mohou ovlivnit některé z vlastností jako je plasticita nebo tvrdnutí po jejich vypálení a vysušení. Mezi tyto minerály patří například modifikace SiO_2 , minerály skupiny alofánu, zeolity, živce, karbonáty či oxidy a hydroxidy železa a hliníku. [11]

Pojem „jílové minerály“ nelze ztotožnit s pojmem „minerály obsažené v jílech“, protože v jílech může být obsažena celá řada minerálů, které patří do různých skupin platného mineralogického systému. [11]

2.5.1 Vlastnosti jílových minerálů

Mezi jílové minerály patří všechny fylosilikáty, ale také další minerály jako například skupiny alofánu či některé hydroxidy nebo oxidy, které propůjčují jílu plasticitu a vytvrzují se po vypálení či vysušení. Kromě fylosilikátů jsou další minerály pouze minoritními složkami jílu. [11]

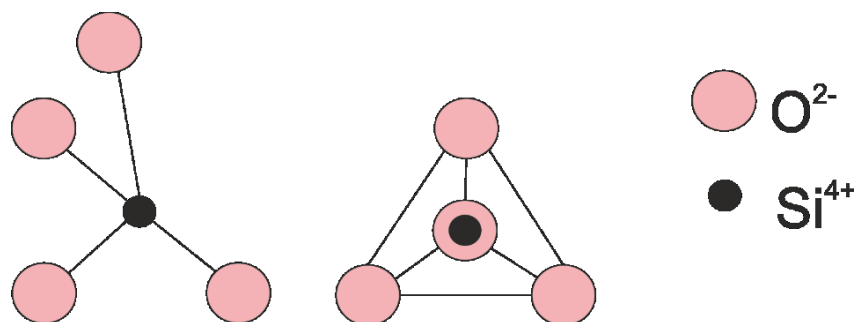
Krystaly jílových minerálů jsou jemnozrné částice o velikosti do cca 0,02 mm. Tyto nepatrné rozměry a jejich vrstevnatá struktura dává jílovým minerálům řadu unikátních vlastností. Unikátní vlastnosti jsou dány například přijetím organické molekuly do své struktury a vznik organo-jílových komplexů, výměny vyměnitelného kationtu při ion-výměnné reakci nebo schopností vázat vodu a tím získat nové technologické vlastnosti (plastičnost, vazkost, tvarová stálost a schopnost tvořit suspenze). [12]

2.5.2 Struktura jílových minerálů

Struktura jílových minerálů je tvořena především fylosilikáty. Téměř všechny jílové minerály mají vrstevnatou strukturu, která je tvořena dvěma základními koordinačními polyedry – tetraedry a oktaedry. [11]

Tetraedry

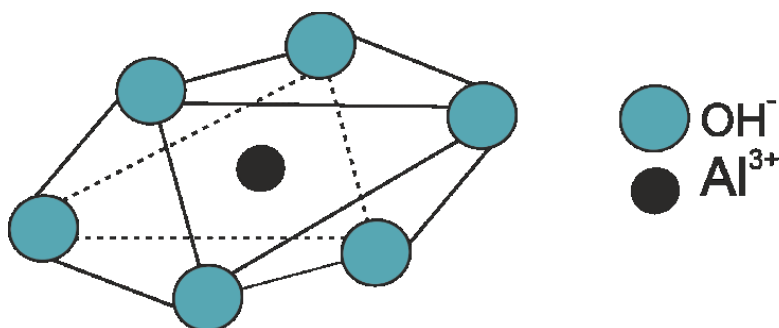
Nejčastěji se za tetraedr považuje křemíko-kyslíkový tetraedr $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (obr. 2.7), jehož centrální pozice je tvořena křemičtým kationtem Si^{4+} , který je obklopen čtyřmi anionty kyslíku O^{2-} nacházející se ve vrcholech tetraedru. V jeho molekule mohou být centrální pozice nahrazeny hlinitými Al^{3+} , železitými Fe^{3+} kationty nebo jinými kationty jako (hořečnatý Mg^{2+} , vápenatý Ca^{2+} , sodný Na^+ , draselný K^+). [13]



Obr. 2.7 Uspořádání tetraedru $[\text{SiO}_4]^{4-}$.

Oktaedry

Hlavním oktaedrem je hlinito – hydroxylový oktaedr $[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$, znázorněný na obr. 2.8. Jeho centrální pozice jsou obsazeny hlinitými kationty Al^{3+} , nebo jsou nahrazeny jinými kationty. Mezi kationty patří například kationt železitý Fe^{3+} , železnatý Fe^{2+} , hořečnatý Mg^{2+} , vápenatý Ca^{2+} . V rohových pozicích jsou obsazeny anionty O^{2-} nebo hydroxylový OH^- a fluoridový F^- aniont. [11] [13]

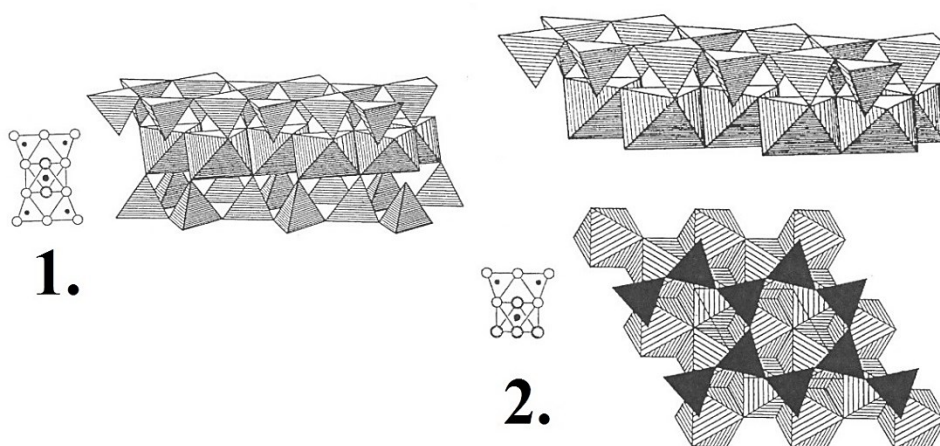


Obr. 2.8 Uspořádání oktaedru $[\text{Al}(\text{OH})_3]_n$.

2.5.3 Struktura fylosilikátů

Základní stavebními jednotkami fylosilikátu jsou propojené vrstvy tetraedrických (SiO_4) a oktaedrických ($\text{M}(\text{O}, \text{OH})_6$) sítí. Propojení sítí vytváří vrstvy typu 1:1 a 2:1, které lze vidět na *obr. 2.9*. [11]

- Vrstva typu 1:1 vzniká propojením jedné tetraedrické a jedné oktaedrické sítě přes společnou rovinu kyslíkových atomů. [11]
- Vrstva typu 2:1 vzniká, pokud má oktaedrická síť a jí přilehlé tetraedrické sítě společné dvě roviny kyslíkových atomů. Jde o spojení jedné oktaedrické sítě a dvou tetraedrických sítí. [11]



Obr. 2.9 Zobrazení sítí 2:1 a 1:1. Na *obr. 1* zobrazena vrstva typu 2:1 na *obr. 2* zobrazena vrstva typu 1:1, převzato z [11].

Tetraedrická síť

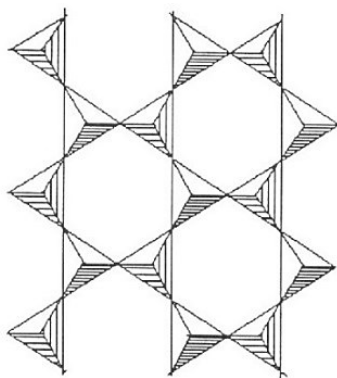
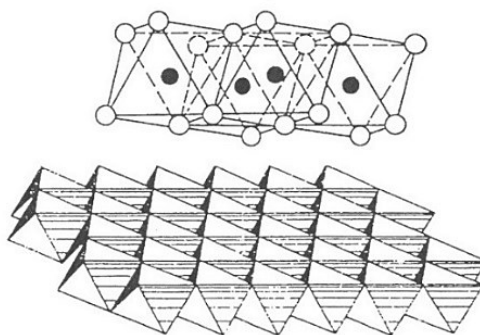
Základní strukturou fylosilikátů je dvojrozměrně periodická síť tetraedrů. Struktura tetraedrické sítě je znázorněna na *obr. 2.10*. Tetraedry se spojují třemi vrcholy, přičemž čtvrtý směřuje kolmo nad rovinu sítě tetraedrů. V tetraedrických sítích fylosilikátů jsou přítomny nejen tetraedry $[\text{SiO}_4]^{4-}$, ale také $[\text{FeO}_4]^{5-}$ nebo $[\text{AlO}_4]^-$, kdy atomy hliníku obsazují maximálně 50 % tetraedrů. Pokud jsou v síti přítomny jiné kationy než Si^{4+} , tak se síť deformuje a otáčí se o různé úhly ze svých původních pozic. K deformaci dochází při propojení s oktaedrickou sítí. [11] [14]

Oktaedrická síť

Další základní strukturou fylosilikátů je síť oktaedrů $M(O, OH)_6$, které spolu sdílejí vrcholy a polovinu svých hran. Struktura oktaedrické sítě je znázorněna na *obr. 2.10*. Oktaedry jsou seskládány plochou tak, že tři anionty kyslíku nebo hydroxylu tvoří spodní vrstvu a tři anionty tvoří horní vrstvu. Centrální pozice oktaedrů mohou být obsazeny stejnými, různými kationty nebo zůstávají neobsazené. Mezi tyto kationty patří Al^{3+} , Fe^{3+} a Mg^{2+} . [11] [14]

Podle obsazení či neobsazení centrálních pozic kationty rozdělujeme oktaedrickou síť na:

- **Trioktaedrické** – všechny oktaedrické pozice jsou obsazeny kationty.
- **Dioktaedrické** – dvě ze tří oktaedrických pozic jsou obsazeny kationty a třetí je neobsazena.
- **Monoktaedrické** – dvě ze tří oktaedrických pozic jsou neobsazené a třetí je obsazena kationty. [11] [14]

**1.****2.**

Obr. 2.10 Zobrazení tetraedrické a oktaedrické sítě. Na obr. 1 zobrazena struktura tetraedrické sítě, na obr. 2 zobrazena struktura oktaedrické sítě, převzato z [11] a [14].

2.5.4 Minerály skupiny smektitů

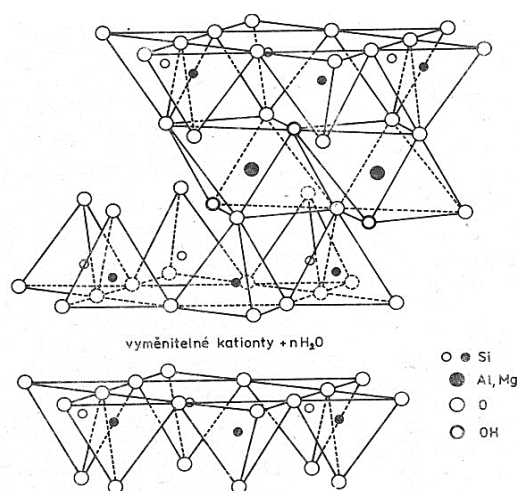
Základní struktura smektitů je zobrazena na *obr. 2.11*. Je složena z jednotlivých vrstev, které jsou složeny ze dvou tetraedrických sítí a jedné oktaedrické sítě (sít' typu 2:1) mezi nimiž jsou vyměnitelné kationy, společně s jejich hydratačními obaly, které jsou tvořeny molekulární vodou. Oktaedrická sít' se dále dělí na dioktaedrickou a trioktaedrickou sít'. Podle toho se smektity dělí na dioktaedrické (montmorillonit, nontronit a beidellit) a trioktaedrické (saponit a hektorit). [14] [11]

Ve své struktuře jsou schopny provádět substituce, které jsou spjaté s výskytem velmi záporného náboje na plochách krystalitu. Tento náboj vyrovnává přítomnost kationtů Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} a K^+ v mezivrstvích. V mezivrstvích nejsou kationty pevně vázány a chovají se jako vyměnitelné kationty (při změně prostředí dochází k jejich výměně). [15]

Chemické složení lze vyjádřit krystalochemickým vzorcem:

$(\text{Mi}_v \cdot n\text{H}_2\text{O})(\text{R}_y^{3+} \text{R}_z^{2+} \text{R}_u^+ \blacksquare_{3-y-z-u})(\text{Si}_{4-w}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_w)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ kde:

- **Mi** jsou mezivrstevní vyměnitelné kationty. Jednomocné kationty (Na^+ a K^+), dvojmocné kationty (Ca^{2+}).
- **R** jsou oktaedrické kationty a to R^{2+} kationty (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+}), R^{3+} kationty (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+}) a R^+ kationty (Li^+).
- \blacksquare Je symbol vakance. [11]

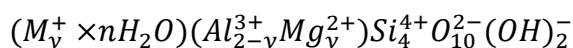


Obr. 2.11 Struktura smektitů, 2:1, převzato z [14].

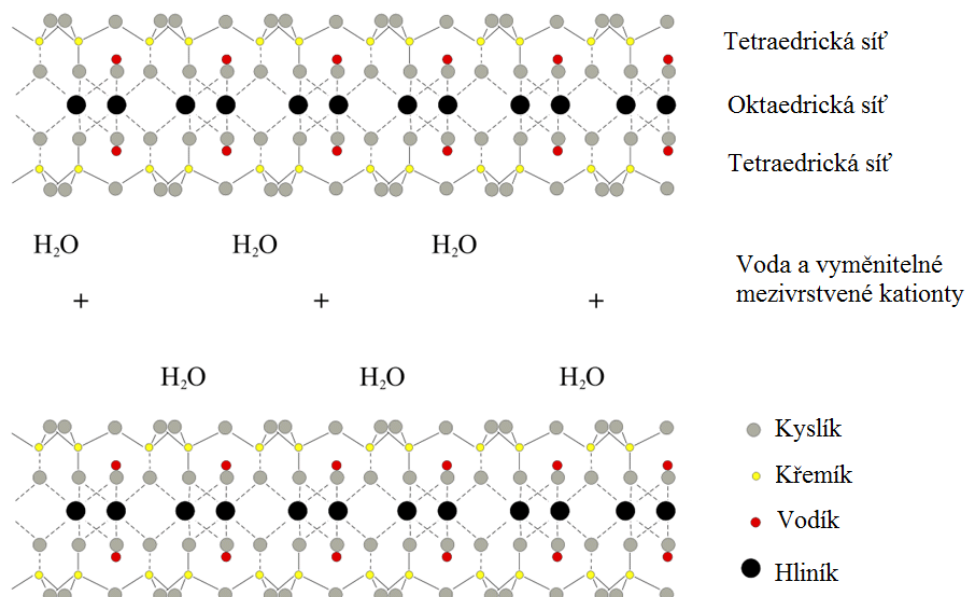
2.5.5 Montmorillonit

Je zástupcem třídy vrstevnatých jílových minerálů ze skupiny dioctaedrických smektitů, které se dále řadí mezi fylosilikáty [11]. Montmorillonit je obvykle bílý, šedý nebo růžový hlinitokřemičitanový minerál [17]. Má vysokou sorpční schopnost, plasticitu, vaznost a hydrofilnost [14]. Jednotlivé krystaly montmorillonitu nejsou pevně vázány, a proto má schopnost absorbovat vodu a tím mnohokrát zvětšit svůj původní objem. Řadí se mezi 2:1 jíly (třívrstvá struktura), což znamená, že se skládá z jedné oktaedrické sítě, která je obklopena dvěma tetraedrickými sítěmi (*obr. 2.12*). [17]

Složení montmorillonitu:



M^+ je označení pro mezivrstevní vyměnitelné kationty kovu například K^+ , Na^+ nebo Ca^{2+} . Centrické pozice tetraedrů jsou obsazeny křemičitanovými Si^{4+} kationty a vykazují žádnou nebo velmi malou míru substituce za Al^{3+} . V oktaedrických pozicích mohou být obsazeny kationty Fe^{2+} nebo Fe^{3+} . Záporný náboj vrstvy 2:1 je vyvolán oktaedrickou substitucí Mg^{2+} kationtů ve středech oktaedru. [14]



Obr. 2.12 Struktura montmorillonitu, převzato z [17] a upraveno.

2.6 Kompozity

Jako kompozit označujeme materiál, který se skládá ze dvou nebo více fází. Kompozitní materiály jsou pevné heterogenní materiály, které vznikají kombinací materiálu s různými mechanickými, fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Takto vzniklý kompozitní materiál nabízí neobvyklé vlastnosti, které jsou těžko dosažitelné u jednotlivých složek. Mezi tyto vlastnosti patří např. hmotnost, pevnost, tuhost, propustnost, elektrické a optické vlastnosti. [19]

Jednotlivé fáze kompozitu dělíme na matici (spojitá fáze) a výplň (nespojité fáze). Výplň neboli plnivo je rozptýleno v matriční fázi. Je tvrdší, tužší a pevnější složka, která má v porovnání s maticí lepší mechanické vlastnosti (pevnost, tvrdost atd.), hlavní funkcí výplně je zlepšení uvedených vlastností. Matrice je oproti výztuži pružnější, má nižší pevnost a je hlavním nositelem všech důležitých mechanických, chemických a fyzikálních vlastností. [20]

„Pro kompozitní materiály je charakteristický tzv. synergismus, což znamená, že vlastnosti kompozitu jsou lepší, než by odpovídalo sečtení vlastností jednotlivých složek. Synergismus je velmi významný, neboť vede k získávání materiálu kvalitativně zcela nových vlastností.“ [20]

2.7 Interkalace

Interkalace je proces, kdy molekula nebo atom (host) se váže do vrstevnaté struktury vhodného jílového materiálu (hostitel). Vytvořený komplex hostitel-host se nazývá interkalát. Při tomto procesu dochází ke zlepšení vlastností materiálu. Vrstvy silikátu se od sebe více oddalují, ale stále zůstávají pohromadě. Princip interkalace je znázorněn na obr. 2.13. [20]



Obr. 2.13 Proces interkalace, vkládání atomu nebo molekuly do hostitelské struktury vrstevnatého silikátu.

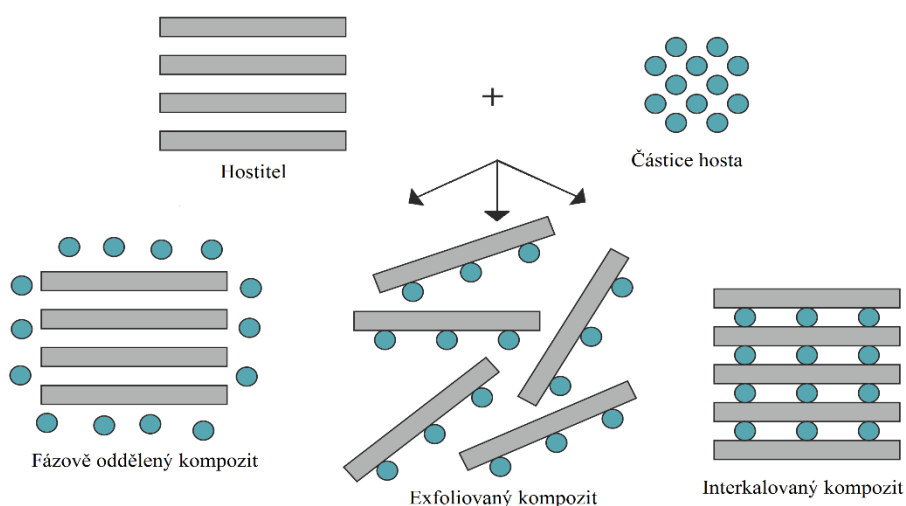
Vrstevnaté silikáty byly zkoumány pro své jedinečné vlastnosti s cílem jejich využití v různých aplikacích. Jsou vhodnými hostitelskými strukturami pro interkalace organických molekul a polymerních látek. Vzniklé interkalační struktury otevírají novou cestu pro syntézu nových pevných látek, které umožňují trvalé změny jejich fyzikálních vlastností. Interkaláty na bázi jílových minerálů mají široké využití jako katalyzátory, sorbenty a prekursorů pro přípravu nanokompozitů na bázi polymer/jíl. [21]

Spojením vrstevnatého silikátu a polymerní matrice v závislosti na různých faktorech (vlastnosti, interkalační činidlo, podmínky a metody přípravy), lze získat fázově oddělený, exfoliovaný a interkalovaný kompozit. Jednotlivé typy kompozitu jsou zobrazeny na obr. 2.14. [21]

Fázově oddělený kompozit – polymer nebo organická látka nejsou schopny interkalace do mezivrstev vrstevnatého silikátu. [19]

Interkalovaný kompozit – interkalované struktury jsou dobře uspořádané vícevrstvé struktury, kde jsou polymerní molekuly nebo organické látky vkládány do mezivrstevního prostoru jednotlivých silikátových vrstev. [21]

Exfoliovaný (delaminovaný) kompozit – tyto struktury vznikají, pokud jednotlivé silikátové vrstvy již nejsou dostatečně blízko k tomu, aby proběhla interakce polymerními molekulami nebo organickými látkami do mezivrstev. [21]



Obr. 2.14 Typy kompozitů vzniklé spojením vrstevnatého jílu a polymeru – fázově oddělený, exfoliovaný a interkalovaný kompozit.

2.7.1 Metody přípravy kompozitů

Interkalace z roztoku:

Tato metoda je založena na rozpouštění polymeru v rozpouštědle, ve kterém je polymer rozpustný. Vrstevnatý silikát se rozpustí ve vhodném rozpouštědle jako je např. voda, aceton nebo chloroform a nechá se nabobtnat. Poté se oba roztoky smíchají a probíhá interkalace, která způsobí to, že polymerní řetězce vytlačí rozpouštědlo z mezivrství silikátu a naváží se místo něj. Po odstranění rozpouštědla získáme produkt – interkalát. Tato metoda je vhodná pro interkalaci nepolárních nebo nízkopolárních polymerů do vrstevnatých struktur. Výhodou je použití nízkých teplot, avšak použití organických rozpouštědel je ekonomicky nevýhodné. [22]

“In situ“ interkalační polymerizace:

Při této metodě je vrstevnatý silikát nabobtnán v roztoku monomeru. Monomer vniká do mezivrství křemičitanu, kde polymerizuje nebo polykondenzuje. Vzniká polymerní matrice s homogenně rozptýlenými silikátovými souvrstvími. Tato polymerace může začít teplem, zářením nebo difúzí vhodného iniciátoru. [22]

Interkalace z taveniny:

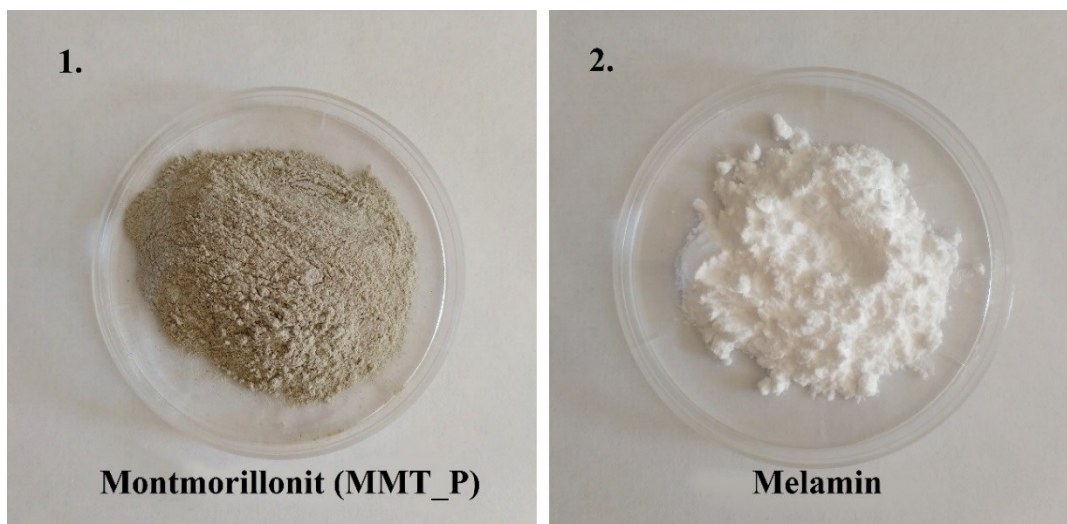
Při této metodě se zahřívá směs polymeru a organicky modifikovaného vrstevnatého silikátu nad teplotu měknutí polymeru. Při zahřátí se polymerní řetězce dispergují mezi vrstvy silikátu. Tato metoda bez použití rozpouštědla umožňuje přímou interkalaci z taveniny, která je šetrná k životnímu prostředí a ekonomicky výhodná pro průmyslovou výrobu. [22]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V rámci této bakalářské práce byly připraveny kompozity na bázi organické molekuly/jíl. Kompozity byly dále kalcinovány při 450, 550, 600, 620, 650 a 700 °C a charakterizovány infračervenou spektroskopií, rentgenovou difrakční analýzou, difúzní reflektanční spektroskopií, fotoluminiscenční analýzou a fotoproudovou spektroskopií. U vybraných kompozitů byla testována fotokatalytická aktivita.

3.1 Chemikálie

- **Melamin** – ve formě bílého prášku (*obr. 3.1*), čistoty 99 %, $M = 126,12 \text{ g/mol}$, zakoupen u firmy Sigma–Aldrich v České republice.
- **Montmorillonit PortaClay (MMT_P)** $<40\mu\text{m}$ – komerčně dostupný montmorillonit s mezivrstevní vzdáleností 1,245 nm a nábojem vrstvy 0,56 elektronů, distribuován firmou Ankerpoort, Nizozemí a zakoupen u firmy Lach-Ner v České republice. Vzorek montmorillonitu zobrazený na *obr. 3.1*.
- **Kyselina chlorovodíková** – koncentrovaná 37 %, $M = 36,46094 \text{ g/mol}$, zakoupena u firmy Lach-Ner v České republice.



Obr. 3.1 Fotografie materiálů: 1 – montmorillonit; 2 – melamin.

3.2 Příprava kompozitů

3.2.1 Vzorek č. 1

Na vahách bylo odváženo 8 g melaminu a 2 g MMT_P, a pomocí tryskového vertikálního mlýnu Sturtevant byla směs těchto látek mleta po dobu 15 minut. Rychlost mletí byla 700 rpm (ot/min). Takto připravený kompozit byl označen jako **1_0**.

3.2.2 Vzorek č. 2

Do větší kádinky bylo odměřeno 800 ml destilované vody a zahřáto k varu na elektrickém vaříči. Mezitím jak se voda ohřívala, bylo naváženo 8 g melaminu, který se rozpustil ve vroucí vodě. Vzniklý roztok se míchal za pomoci magnetického míchadla. Jakmile se roztok ochladil na 70 °C, byly do něj přidány 4 ml 37 % kyseliny chlorovodíkové pomocí automatické pipety. Takto připravený roztok se dále míchal 30 minut za vzniku melamin hydrochloridu. Po 30 minutách bylo přidáno do roztoku melamin hydrochloridu 20 g MMT_P. Výsledný roztok se dále míchal 2 hodiny. Takto připravená směs byla ponechána v klidu po dobu pěti dnů při pokojové teplotě (*obr. 3.2*).



Obr. 3.2 Příprava vzorku č. 2.

Po pěti dnech se roztok zfiltraval na Büchnerově nálevce a vzniklý kompozit byl sušen 24 hodin v sušárně při teplotě 40 °C. Vysušený kompozit byl rozetřen v třecí misce na jemný prášek a následně použit ke kalcinaci. Takto připravený kompozit byl označen jako **2_0**.

3.3 Kalcinace vzorků

Kalcinace byla provedena v muflové peci (*typu L09V, vyrobená firmou LAC s.r.o., Rajhrad, ČR*), která je zobrazena na *obr. 3.3*. Připravené vzorky byly naváženy do předem vykalcinovaných korundových kelímků a uzavřeny. Připravené kompozity byly kalcinovány na teploty 450, 550, 600, 620, 650 a 700 °C, kdy výdrž na finální teplotě byla 2 hodiny. Rychlost ohřevu ve všech případech byla 5 °C/min. Pro vzniklé kompozity bylo zavedeno značení:

- vzorek č. 1 (**1_450, 1_550, 1_600, 1_620, 1_650, 1_700**)
- vzorek č. 2 (**2_450, 2_550, 2_600, 2_620, 2_650, 2_700**)

Po skončení kalcinace byly vzorky samovolně schlazeny, zváženy na analytických vahách a vypočteny jejich hmotnostní úbytky, které jsou uvedeny v *tabulka 2* a *tabulka 3*. Produkty kalcinace byly následně rozetřeny v keramické třecí misce a postupně analyzovány. Na *obr. 3.4* a *obr. 3.5* jsou znázorněna zbarvení kompozitů kalcinovaných za výše uvedených teplot.



Obr. 3.3 Muflová pec.

Tabulka 2: Hmotnostní a procentuální úbytky po kalcinaci vzorku č. 1.

vzorek č. 1					
vzorek	teplota kalcinace	navážka při 20 °C	vzorek po kalcinaci	hmotnostní úbytek	% úbytek
1_450	450 °C	5,0245 g	3,3788 g	1,6457 g	32,75 %
1_550	550 °C	5,0437 g	2,5477 g	2,4960 g	49,49 %
1_600	600 °C	5,0816 g	2,4295 g	2,6521 g	52,19 %
1_620	620 °C	5,0116 g	1,9897 g	3,0219 g	60,03 %
1_650	650 °C	5,0265 g	1,5371 g	3,4894 g	69,42 %
1_700	700 °C	5,0094 g	0,9184 g	4,0910 g	81,67 %

Tabulka 3: Hmotnostní a procentuální úbytky po kalcinaci vzorku č. 2.

vzorek č. 2					
vzorek	teplota kalcinace	navážka při 20 °C	vzorek po kalcinaci	hmotnostní úbytky	% úbytek
2_450	450 °C	5,0101 g	4,3699 g	0,6402 g	12,78 %
2_550	550 °C	5,0302 g	4,0884 g	0,9418 g	18,72 %
2_600	600 °C	5,0166 g	4,0332 g	0,9834 g	19,62 %
2_620	620 °C	5,0132 g	4,0562 g	0,9570 g	19,09 %
2_650	650 °C	5,0165 g	4,0015 g	1,0150 g	20,23 %
2_700	700 °C	5,0907 g	4,1109 g	0,9798 g	19,25 %

Vzorek č. 1

Na *obr. 3.4* lze vidět, že zbarvení kompozitu kalcinovaného při teplotě 450 °C se příliš neliší, od původního nekalcinovaného vzorku (1_0). Při vyšších kalcinačních teplotách (550, 600, 620 a 650 °C) se mění zbarvení vzorků a výrazně se liší od barvy nekalcinovaného vzorku. Vzorek kalcinovaný při 700 °C má výrazně tmavší zbarvení a lze přepokládat, že u něj došlo k rozložení veškerého melaminu. Již podle uvedených barevných změn vzorku (1_550, 1_600, 1_620, 1_650) lze přepokládat vznik g-C₃N₄.



Obr. 3.4 Porovnání barevných změn vzorku č.1 po kalcinaci.

vzorek č. 2

Na *obr. 3.5* lze vidět, že oproti vzorkům č. 1 se zbarvení vzorků č. 2 vykalcinovaného při různých teplotách výrazně liší. Při všech kalcinačních teplotách (450–700 °C) se změnilo zbarvení vzorků, ale barvy jednotlivých kompozitů se od sebe výrazně neliší. Podle barevných změn kompozitů (2_450, 2_550, 2_600, 2_620, 2_650 a 2_700) tedy nelze usoudit, zda vzniklo ve vzorcích g-C₃N₄.



Obr. 3.5 Porovnání barevných změn vzorku č.2 po kalcinaci.

3.4 Principy použitých metod

3.4.1 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza je analytická metoda, která se používá k určování struktury pevných látek. Každá krystalická látka má jedinečný difraktogram, z kterého lze danou látku identifikovat. Poskytuje informace o fázi, krystalové struktuře, krystalové orientaci a dalších strukturních parametrech, jako např. průměrná velikost zrna, deformace a krystalové vady. Tato metoda je založena na interakci rentgenového záření s elektrony atomu spočívající v pružném rozptylu (bezfotonovém). Atomy v krystalické mřížce jsou pravidelně periodicky uspořádány a po rozptylu a následné interferenci rentgenového záření dochází ke vzniku difrakčních maxim, jejichž poloha, intenzita a tvar závisí na druhu atomu. [25]

3.4.2 Infračervená spektroskopie

Tato metoda studuje interakce molekul s infračerveným zářením v rozsahu $12\ 820 - 33\ \text{cm}^{-1}$ (780 nm do 300 μm). Infračervené záření prochází vzorkem, přičemž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly. Výstupem této metody je infračervené spektrum, které je grafickým znázorněním závislosti transmitance nebo absorbance na vlnové délce dopadajícího záření. Infračervené spektrum je tvořeno pásy, které odpovídají různým vibračním přechodům. [24]

3.4.3 Difúzní reflektanční spektroskopie

Tato metoda je vhodná pro analýzu pevných, především práškových vzorků. Na vzorek dopadá infračervené záření, část se absorbuje, část se odrazí a část je rozptýlena a detekována. Difúzní reflektance spočívá v zaostření infračerveného paprsku na pevný vzorek a difúzně rozptýlené záření je převedeno optickým zařízením na infračervený detektor spektroskopu. Vzorky je možné analyzovat přímo nebo v matrici neabsorbujícího materiálu např. bromidu draselného nebo chloridu draselného. Spektra difúzní reflektanční spektroskopie jsou vyjádřena v lineárních jednotkách Kubelka-Munk, která odpovídají jednotkám absorbance ve spektru měřeného bromidovou technikou. [24]

3.4.4 Fotoluminiscence (fluorescence)

Luminiscence je emise světla látkou, kdy emise může nastat při návratu elektronu z excitovaného stavu na základní stav. Mezi fotoluminiscenci patří fluorescence a fosforescence. Absorpcí ultrafialové záření, které nese určité množství energie, se molekula dostane do excitovaného stavu. Po excitaci se molekula snaží dostat zpět z vyšších obsazených energetických hladin na základní hladinu, a to může nastat buď zářivým nebo nezářivým přechodem. Zářivým přechodem dojde k vyzáření nadbytečné energie emisí fotonu, a pak pozorujeme fluorescenci nebo fosforescenci. Mezi nezářivé jevy patří např. intramolekulární konverze energie molekuly. Fotoluminiscence jsou schopny látky, které mají ve své struktuře konjugované dvojné vazby (např. areny). [24]

3.5 Charakterizace vzorků

3.5.1 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza byla provedena za použití záření $\text{CoK}\alpha$ ($\lambda = 0,1789$ nm) na difraktometru Bruker D8 Advance (Bruker AXS) vybavený polohově citlivým a rychlým detektorem VÅNTEC. První měření bylo provedeno v reflexním módu, práškové vzorky byly stlačovány v rotačním držáku, goniometr s Bragg Brentano-geometrií v 2θ rozmezí úhlu od 3° do 40° ; velikost kroku $0,03^\circ$. Fázové složení bylo vyhodnoceno pomocí databáze PDF 2 Release 2014 (International Centre for Diffraction Data).

Charakterizace byla provedena paní **Mgr. Kateřinou Mamulovou Kutlákovou, Ph.D.** z Centra nanotechnologií (CNT) na VŠB – TUO.

3.5.2 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektra byla naměřena na FT-IR spektrometru Nexus 470 (ThermoScientific, USA) s DTGS detektorem. Infračervená spektra byly měřena technikou bromidových tablet. Přesně 1,0 mg vzorku bylo pomletu s 200 mg vysušeného bromidu draselného. Z této směsi byla vylisována tableta. Použitá spektrální oblast byla $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, spektrální rozlišení 4 cm^{-1} ; 64 skenů; Happ-Genzel apodizace. Následná úprava spekter: korekce základní linie, spektrální odečet bromidu draselného.

Charakterizace byla provedena panem **doc. Ing. Michalem Ritzem, Ph.D.** na Katedře chemie, FMFI, VŠB – TUO.

3.5.3 Difúzní reflektanční spektroskopie

Difúzně reflektanční spektra všech připravených práškových vzorků a hodnoty zakázaného pásu byly změřeny na přístroji Shimadzu UV-2600 Series za použití externího 2D detektoru. Měřeno bylo spektrum odrazivosti (reflektance) v závislosti na vlnové délce v rozmezí 220-800 nm při laboratorní teplotě. Integrační koule měla průměr 60 mm. Jako standard byl použit práškový síran barnatý. Pomocí Kubelka-Munk funkce byla stanovena hodnota přímého zakázaného pásu, tedy energie zakázaného pásu E_{bg} .

Charakterizace byla provedena panem **Ing. Jiřím Pavlovským, Ph.D.** na Katedře chemie, FMFI, VŠB – TUO.

3.5.4 Fotoluminiscence

Fotoluminiscenční spektra byla měřena pomocí spektrometru FLSP920 (Edinburgh Instruments Ltd, UK) v rozsahu vlnových délek 335–760 nm. Jako zdroj byla použita xenonová oblouková lampa bez ozonu typu Xe900(450 W) a detektor typu R928P (PMT detektor). Konfigurace monochromátoru byla typu Czerny-Turner: pro všechna měření byla použita excitační vlnová délka 325 nm; šířka excitačních a emisních štěrbin byla 1,0 nm.

Charakterizace byla provedena panem **Ing. Jiřím Pavlovským, Ph.D.** na Katedře chemie, FMFI, VŠB – TUO.

3.5.5 Fotoproudová spektroskopie

Fotoelektrochemická analýza připravených vzorků byla provedena na fotoelektrickém spektrometru vybaveném 150 W Xe lampou (Instytut Fotonowy, Polsko). Fotoproud byl zaznamenán za použití tří elektrodového systému, kdy Ag/AgCl a platinový drátek byly použity jako referenční a pomocná elektroda. Vzorek nanesený na ITO (indium cín oxid) folii sloužil jako pracovní elektroda.

Měření bylo provedeno panem **Ing. Martinem Reli, Ph.D.** v Laboratoři heterogenní fotokatalýzy na IET, VŠB-TUO.

3.5.6 Fotokatalýza

Fotokatalytická aparatura se skládala ze tří částí: dávkování plynu, reakční zóny a analytické jednotky. Fotokatalytická reakce probíhala v nerezovém vsádkovém fotoreaktoru o objemu 182 cm³. Fotokatalyzátor (0,1 g) byl nanesen na dno reaktoru, který byl naplněn směsí oxidu dusného a helia (998 ppm N₂O/He). Fotokatalytické testy probíhaly při záření v oblasti UVA ($\lambda_{\text{max}} = 365$ nm, 8 W Hg lampa) po dobu 0–20 hodin. Teplota a tlak uvnitř reaktoru byly sledovány kontinuálně během reakce. Analýza oxidu dusného byla provedena plynovou chromatografií s ionizačním detektorem bariérového výboje (GC / BID). Koncentrace oxidu dusného byla měřena před zapnutím UV lampy a během ozařování. Reprodukovatelnost fotokatalytických experimentů byla zkontrolována opakovanými testy.

Charakterizace byla provedena panem **Ing. Marcelem Šihorem** v Laboratoři heterogenní fotokatalýzy na IET, VŠB-TUO.

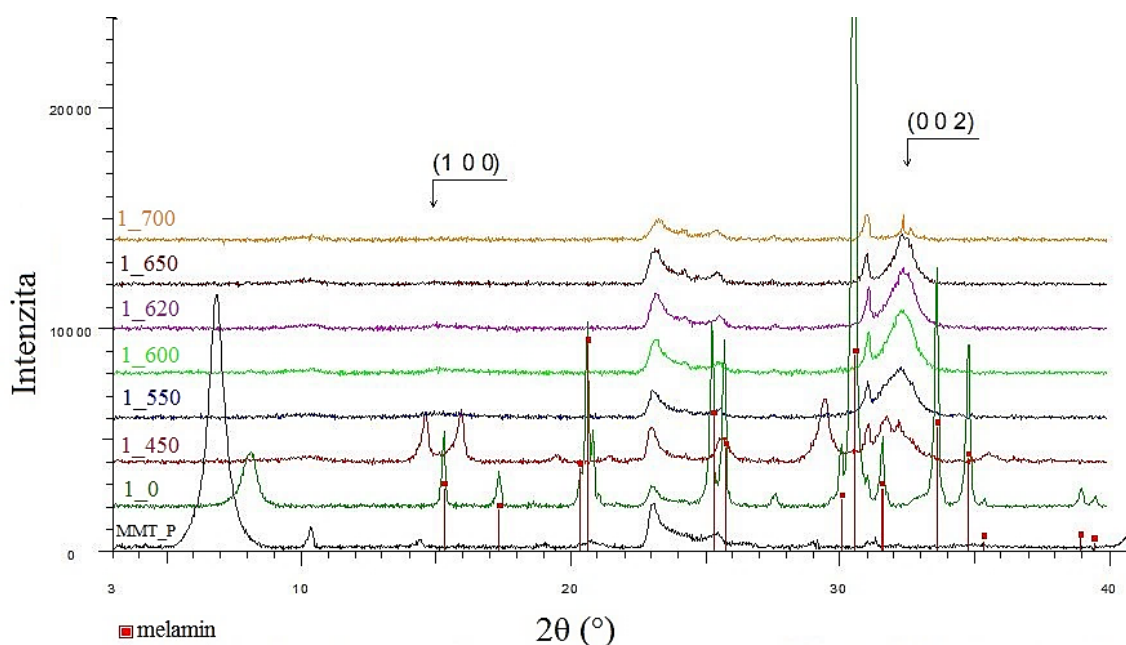
4 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A JEJICH DISKUZE

4.1 Rentgenová difrakční analýza

Pro vyhodnocení difrakčních záznamů byla použita databáze (*JCPDS 87-1526*).

Vzorek č. 1

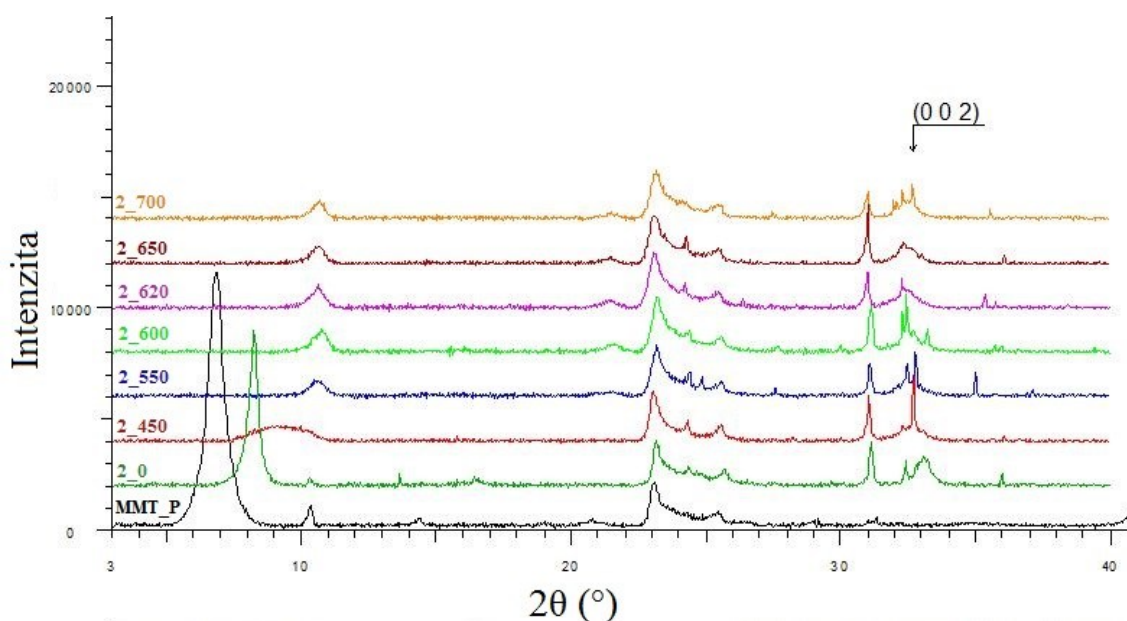
Na *obr. 4.1* jsou znázorněny difrakční záznamy jak pro původní nekalcinovaný vzorek, tak pro vzorky kalcinované na teploty 450-700°C. Ve vzorku 1_0 byl identifikován difrakční záznam MMT_P, a také melaminu. Rozdíl v difrakčním záznamu lze pozorovat pro vzorek 1_450 v oblasti úhlu $2\theta = 13-17^\circ$ a $31-34^\circ$, který je typický pro přeměnu melaminu na melem. Pro vzorky 1_550, 1_600, 1_620, 1_650 a 1_700 se v difrakčních záznamech objevují charakteristické píky pro g-C₃N₄ (*JCPDS 87-1526*) a to $d = 0.32$ nm pro rovinu (0 0 2) a $d = 0.69$ nm pro rovinu (1 0 0). Z hlediska porovnání intenzit pro rovinu (0 0 2) g-C₃N₄ se jeví jako nejlepší vzorky 1_600 a 1_620.



Obr. 4.1 Porovnání difraktogramů MMT_P a všech připravených kompozitů vzorku č.1.

Vzorek č. 2

Na *obr. 4.2* jsou znázorněny difrakční záznamy jak pro původní nekalcinovaný vzorek, tak pro vzorky kalcinované na teploty 450–700 °C. V původním vzorku 2_0 byl identifikován pouze montmorillonit, difrakční záznam melamin hydrochloridu nebyl identifikován. Již u vzorku 2_450 je přítomen charakteristický pík pro g-C₃N₄ d = 0.32 nm pro rovinu (0 0 2). Pík g-C₃N₄ d = 0.69 nm pro rovinu (1 0 0) nebyl identifikován. Pro vzorky kalcinované na teploty 500-700 °C se v difrakčních záznamech objevuje pík d = 0.48 nm. Z hlediska porovnání intenzit pro rovinu (0 0 2) g-C₃N₄ se jeví jako nejlepší vzorky 2_450 a 2_550.



Obr. 4.2 Porovnání difraktogramů MMT_P a všech připravených kompozitů vzorku č. 2.

Na základě srovnání difrakčních záznamů (*obr. 4.1 a obr. 4.2*) čistého MMT_P a připravených kompozitů (1_0 a 2_0) lze říci, že k požadované interkalaci nedochází v žádném z uvedených postupů přípravy. V obou případech dochází k posuvu roviny (0 0 1) MMT_P k vyšším úhlům, a tedy k nižším mezivrstevním vzdálenostem.

4.2 Infračervená spektroskopie

Vzorek č. 1

Na *obr. 4.3* jsou znázorněna naměřená infračervená spektra pro všechny připravené vzorky. Jak je vidět na *obr. 4.3*, spektra pro vzorky 1_550–1_650 se od sebe nijak výrazně neliší. Proto byla dále srovnána spektra pouze pro vzorky: 1_0, 1_450, 1_650 a 1_700. Spektra (*obr. 4.4*) pro 1_0, 1_450 a 1_650 vykazují charakteristický pás kolem hodnoty 800 cm^{-1} , který znázorňuje deformační vibrace triazinových kruhů, a dále pásy nad 3000 cm^{-1} odpovídají valenční vibraci vazby N-H. Valenční vibrace dusíkatých heterocyklů C=N jsou přítomny v rozmezí $1655\text{--}1430\text{ cm}^{-1}$ a C-N v rozmezí $1410\text{--}1130\text{ cm}^{-1}$.

Pro 1_0 (*obr. 4.4*) odpovídají pásy 621 a 584 cm^{-1} deformační vibraci skupiny -NH₂. Pro montmorillonit jsou charakteristické pásy 1050 cm^{-1} (valenční vibrace Si-O), $525\text{--}567\text{ cm}^{-1}$ (deformační vibrace Al-O-Si) a 470 cm^{-1} (deformační vibrace Si-O-Si).

Ve spektru (*obr. 4.4*), které odpovídá vzorku 1_450 jsou charakteristické pásy při 1468 a 1608 cm^{-1} pro tri-s-triazin, které mohou ukazovat na přítomnost melemu. Kromě toho jsou přítomny pásy při 1331 a 1257 cm^{-1} , které mohou být charakteristické pro melon a g-C₃N₄ [9].

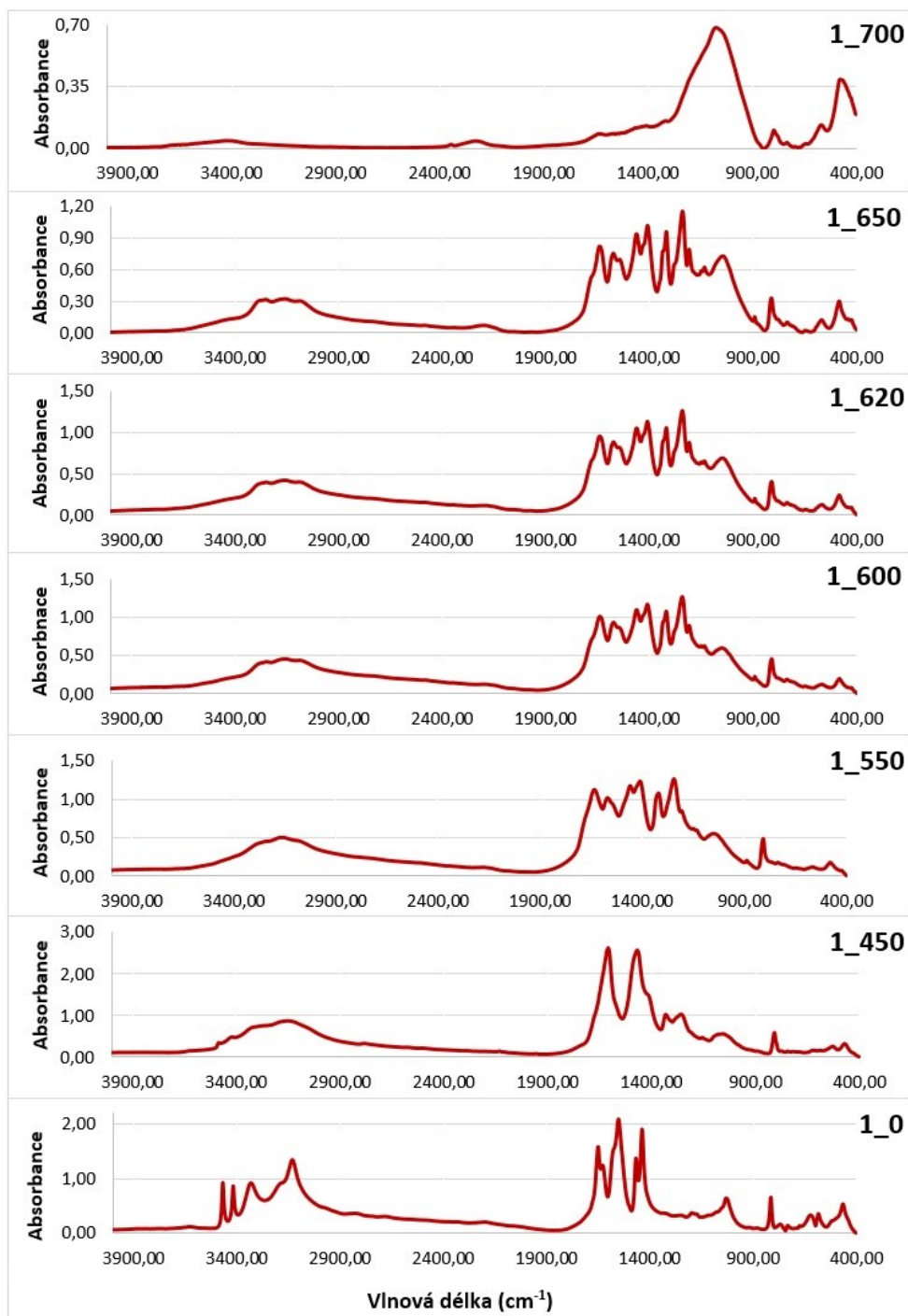
Ve spektru vzorku 1_650 (*obr. 4.4*) se vyskytují pásy 1240 , 1317 , 1408 a 1462 cm^{-1} , které jsou charakteristické pro polykondenzaci tri-s-triazinových jednotek. Dále jsou pozorovány pásy při 1574 a 1639 cm^{-1} , které lze přiřadit k asymetrickým vibracím C-N. Podle Papailias a kol. [9] jsou všechny tyto pásy charakteristické pro melon a g-C₃N₄.

U vzorku 1_700 (*obr. 4.4*) náleží všechny pozorované pásy pouze montmorillonitu (*tabulka 4*).

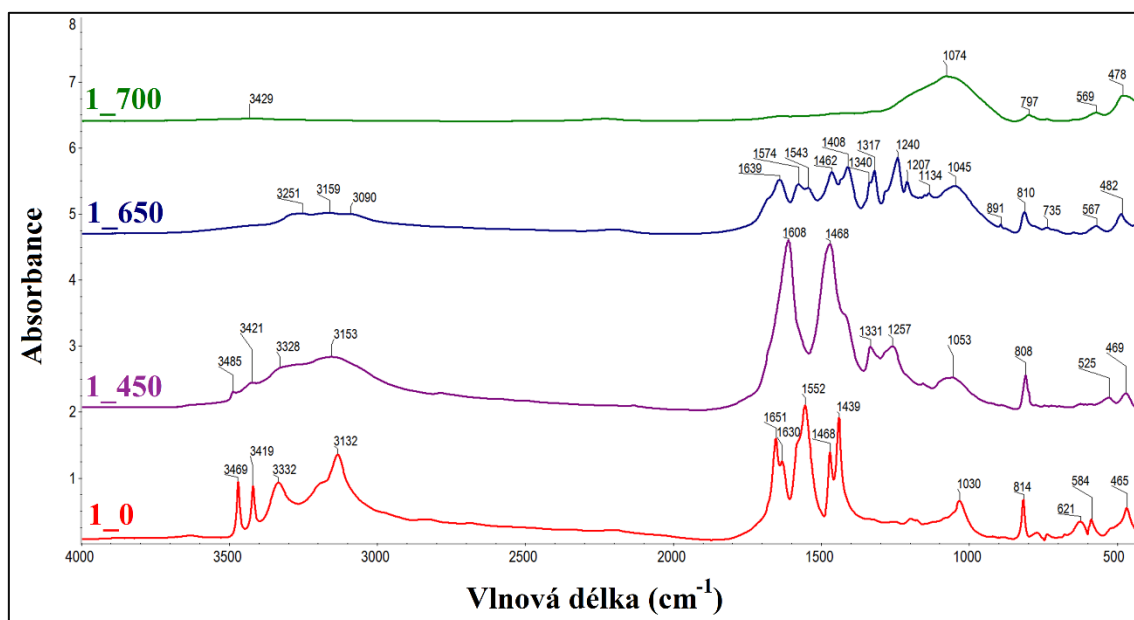
Tabulka 4: Jednotlivé vibrace montmorillonitu ve vzorku 1_700.

VLNOVÁ DÉLKA	TYP VIBRACE
cca 3429 cm^{-1}	valenční vibrace O-H
cca 1074 a 797 cm^{-1}	valenční vibrace Si-O
cca 569 cm^{-1}	deformační vibrace Al-O-Si
cca 478 cm^{-1}	deformační vibrace Si-O-Si

Infračervená spektra pro tyto čtyři typy vzorků (1_550-1_650) jasně potvrdila přítomnost g- C_3N_4 .



Obr. 4.3 Srovnání IČ spekter pro vzorek č. 1 kalcinovaný při různých teplotách.



Obr. 4.4 Infračervená spektra pro vzorky 1_0, 1_450, 1_650 a 1_700.

Vzorek č. 2

Na *obr. 4.5* jsou znázorněna spektra pro všechny připravené vzorky. Jak je vidět na *obr. 4.5*, spektra pro vzorky 2_450–2_700 se od sebe nijak výrazně neliší. Proto byly dále porovnány pouze tyto dva vzorky: 2_0 a 2_450. Ve všech naměřených spektrech téměř všechny pásy patří pouze montmorillonitu. V *tabulka 5* jsou znázorněny vlnové délky, které odpovídají daným pásům.

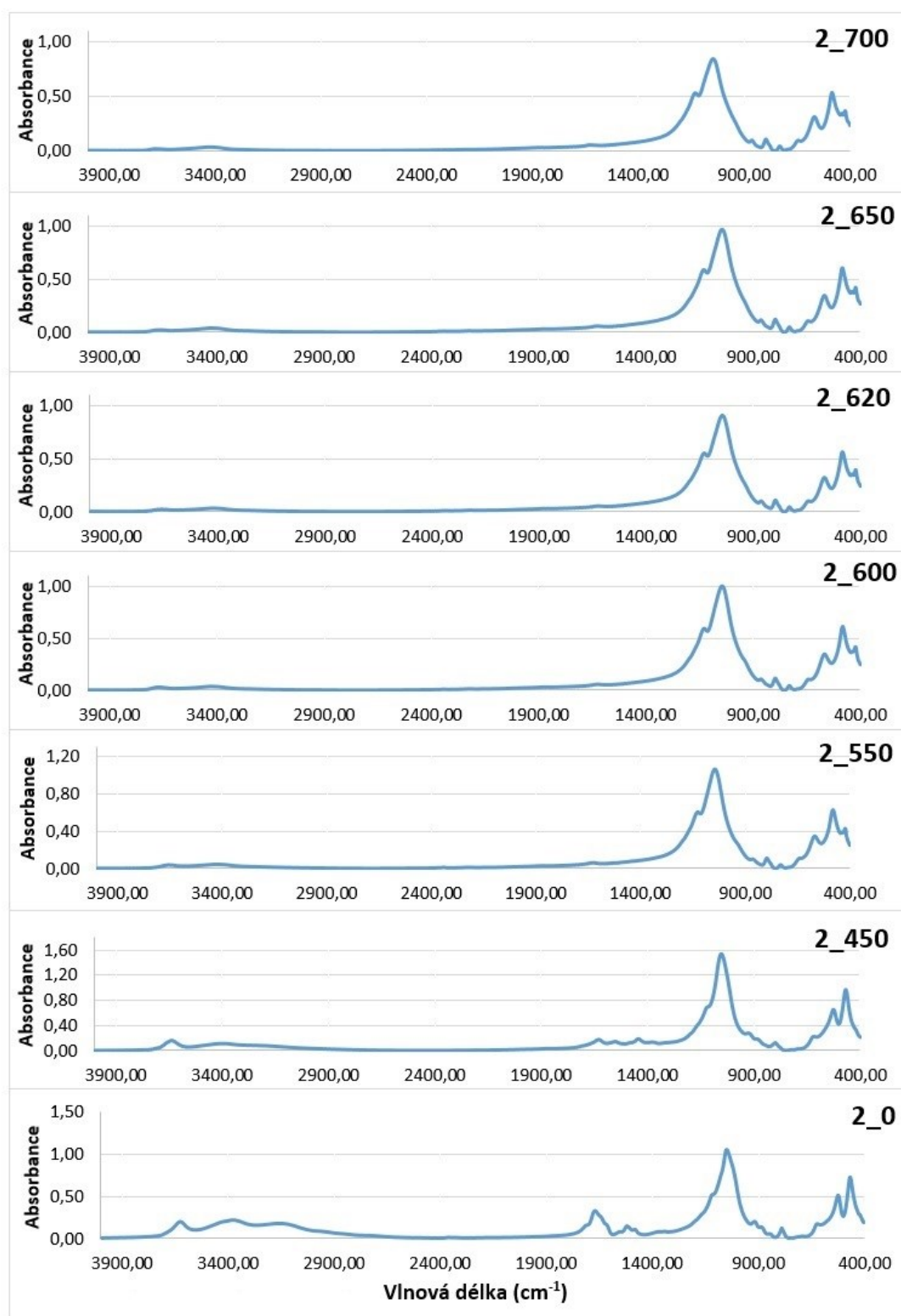
Tabulka 5: Jednotlivé vibrace montmorillonitu a jejich vlnové délky ve vzorku č. 2.

VLNOVÁ DÉLKA	TYP VIBRACE
cca 3630 cm ⁻¹	valenční vibrace O-H
cca 1120 a 1050 cm ⁻¹	valenční vibrace Si-O
cca 920 cm ⁻¹	deformační vibrace Al-Al-OH
cca 887 cm ⁻¹	deformační vibrace Al-Fe-OH
cca 800 cm ⁻¹	valenční vibrace Si-O
cca 620 cm ⁻¹	spřažená deformační vibrace Si-O a Al-O
cca 525 cm ⁻¹	deformační vibrace Al-O-Si
cca 468 cm ⁻¹	deformační vibrace Si-O-Si

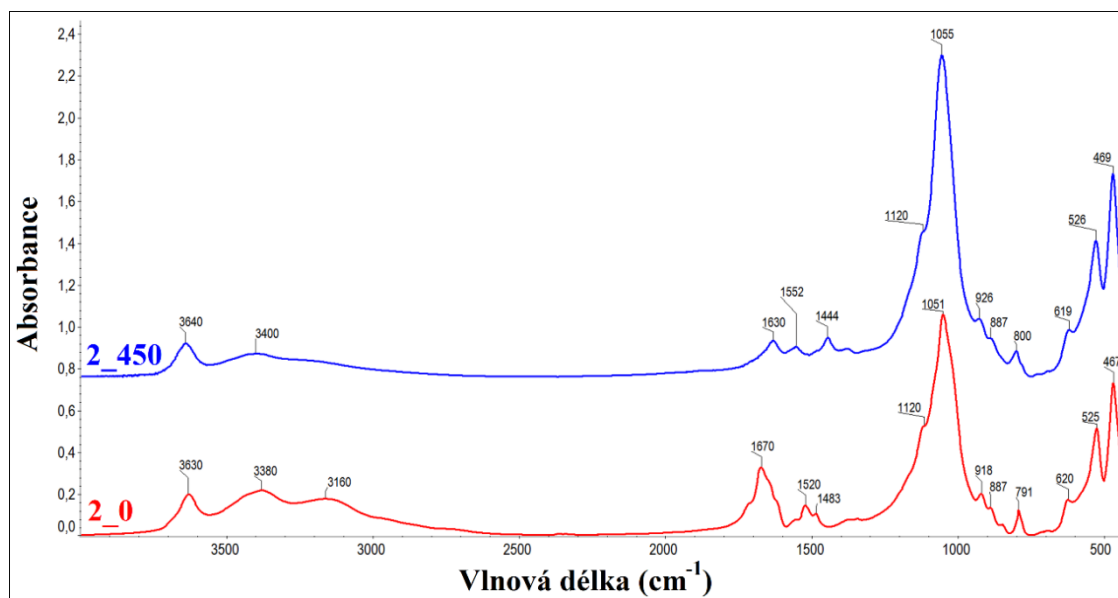
U vzorku 2_450 (*obr. 4.6*) mohou některé pásy, ale nemusí, odpovídat vibracím, které by potvrdily přítomnost g-C₃N₄. Ve spektru vzorku 2_450 může pás o hodnotě 3400 cm⁻¹ odpovídat valenční vibraci N-H, ale také valenční vibraci O-H. To samé platí pro pás o hodnotě 1630 cm⁻¹, který může odpovídat valenční vibraci C-N, ale také deformační vibraci O-H.

Ve spektru vzorku 2_0 (*obr. 4.6*) může odpovídat pás o hodnotě 3160 cm⁻¹ valenční vibraci N-H, ale také valenční vibraci O-H. Stejná situace platí pro pás o hodnotě 1670 cm⁻¹, který může odpovídat valenční vibraci C-N, ale také deformační vibraci O-H. Pásky při vlnových délkách 1520 a 1483 cm⁻¹ mohou odpovídat valenční vibraci C-N.

Infračervená spektra pro tento typ vzorku jasně nepotvrdila přítomnost g-C₃N₄. Některé pásy typické pro kondenzaci tri-s-triazinových jednotek nejsou přítomny ve spektru vzorku 2_450. Z tohoto důvodu nebyly vzorky č. 2 dále analyzovány.



Obr. 4.5 Srovnání IČ spekter pro vzorek č. 2 kalcinovaný při různých teplotách.



Obr. 4.6 Infračervená spektra pro vzorky 2_0 a 2_450.

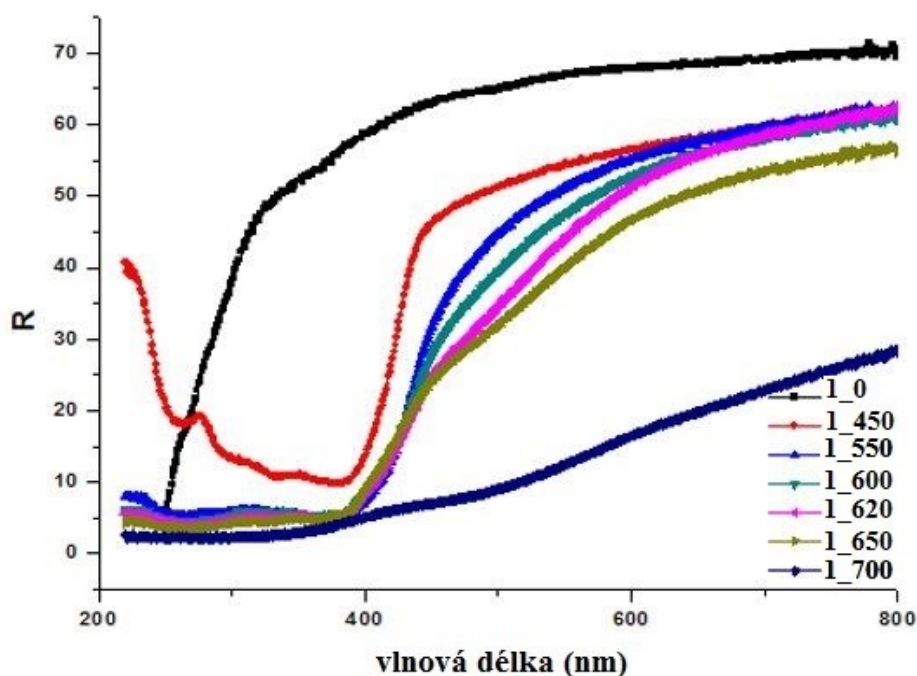
4.3 Difúzně reflektanční spektroskopie

U všech připravených vzorků č. 1 byla změřena také difúzní reflexní spektra v rozmezí 220 až 800 nm. (obr. 4.7). Z těchto spekter lze jasně odečíst posuvy absorpčních hran k vyšším vlnovým délkám pro vzorky kalcinované na vyšší teploty (550-650 °C). Z toho lze usoudit, že při těchto kalcinačních teplotách vznikaly uspořádanější sítě triazinových kruhů. Hodnoty přímých zakázaných pásů pro všechny vzorky jsou uvedeny v tabulce 6. Podle Papailias a kol. [9] lze říct, že hodnota zakázaného pásu pro vzorek 1_600 a 1_620 se nejvíce blíží hodnotě zakázaného pásu pro g-C₃N₄ (2,7 eV).

Tabulka 6: Naměřené hodnoty zakázaného pásu pro vzorek č. 1.

VZOREK	E _g (eV)	VZOREK	E _g (eV)
1_450	2,92	1_620	2,76
1_550	2,86	1_650	2,79
1_600	2,75	1_700	⁺ 3,04 (*2,10)

⁺přechod typu π - π^* / *přechod typu n- π^*

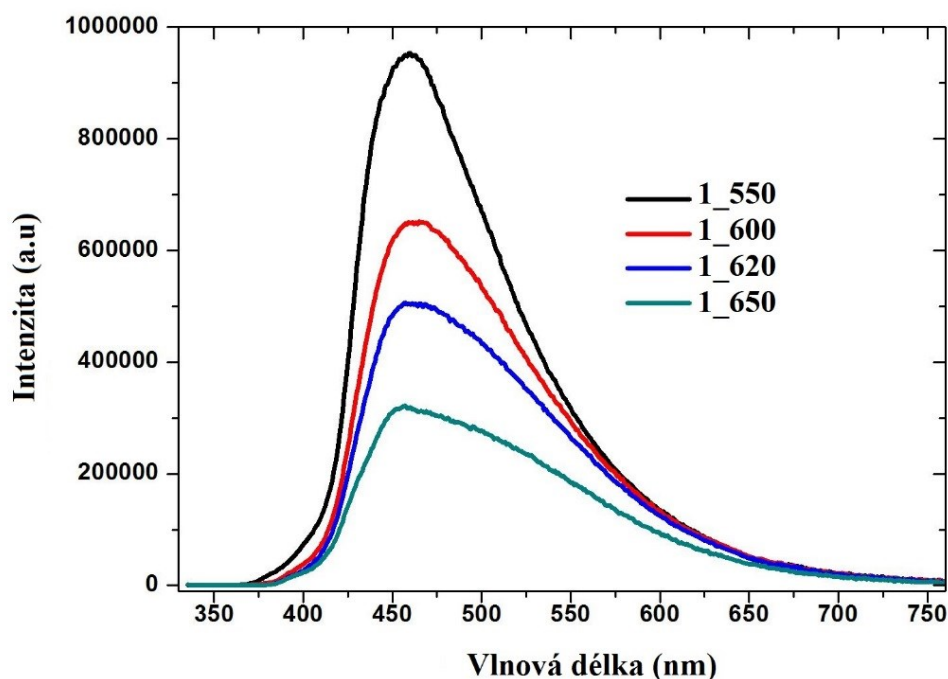


Obr. 4.7 Reflektanční spektra vzorku č. 1, připraveného při různých teplotách.

4.4 Fotoluminiscence

Z fotoluminiscenčních emisních spekter, které jsou znázorněny na *obr. 4.8* je zřejmé, že vzorek 1_550 má maximální emisní vlnovou délku při 460 nm, vzorek 1_600 při 464 nm, vzorek 1_620 při 461 nm a vzorek 1_650 při 457 nm.

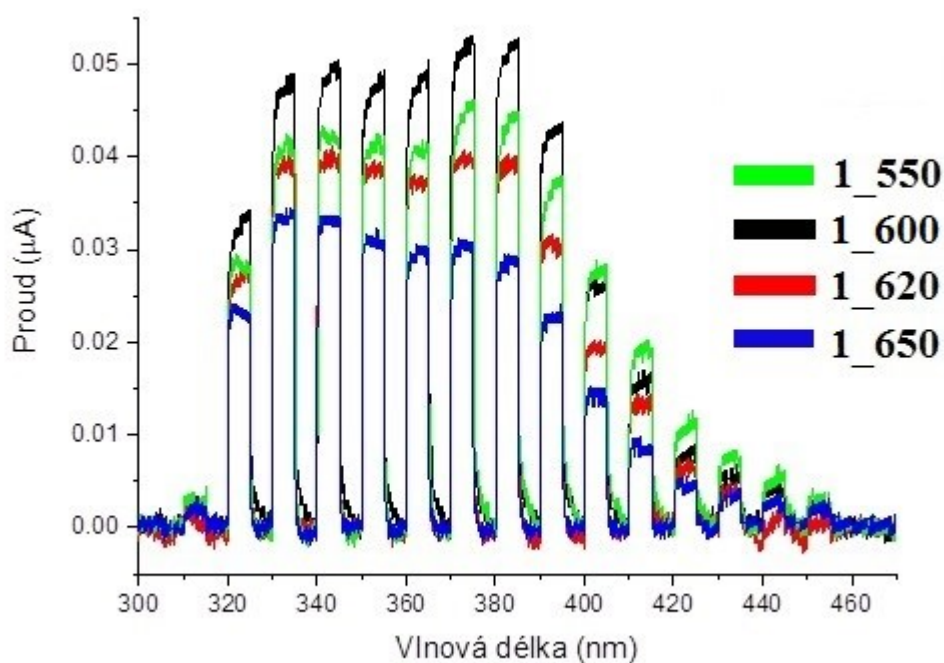
Se zvyšující se teplotou do 600 °C je pozorován mírný bathochromní posun (červený posun) pro emisní maximum (asi 4 nm), a pro vzorky připravené v rozmezí teplot od 600 do 650 °C hypsochromní posun (modrý posun) od 464 do 457 nm (asi 7 nm). Nejvyšší intenzita byla nalezena pro vzorek 1_550 a nejnižší intenzita pro vzorek 1_650. Emisní vlnová délka pro 1_650 (457nm) se nejvíce blíží hodnotě uvedené v literatuře [9].



Obr. 4.8 Fotoluminiscenční spektra naměřena pro vzorek č. 1 (1_550, 1_600, 1_620 a 1_650).

4.5 Fotoproudová spektroskopie

Velikost generovaného proudu po ozáření vzorku naznačuje množství generovaných elektronů, a proto lze tuto metodu využít jako odhad pro vyhodnocení fotokatalytické aktivity vzorků. Fotokatalýza je velmi komplexní děj, a ne vždy velikost generovaného proudu odpovídá skutečné fotokatalytické aktivitě. Nicméně lze říct, že všechny vzorky (1_550-1_650) jsou fotoaktivní v rozsahu vlnových délek od 320 do 420 nm (obr. 4.9).



Obr. 4.9 Závislost proudu na vlnové délce pro vzorky 1_550-1_650.

4.6 Fotokatalytický rozklad N₂O

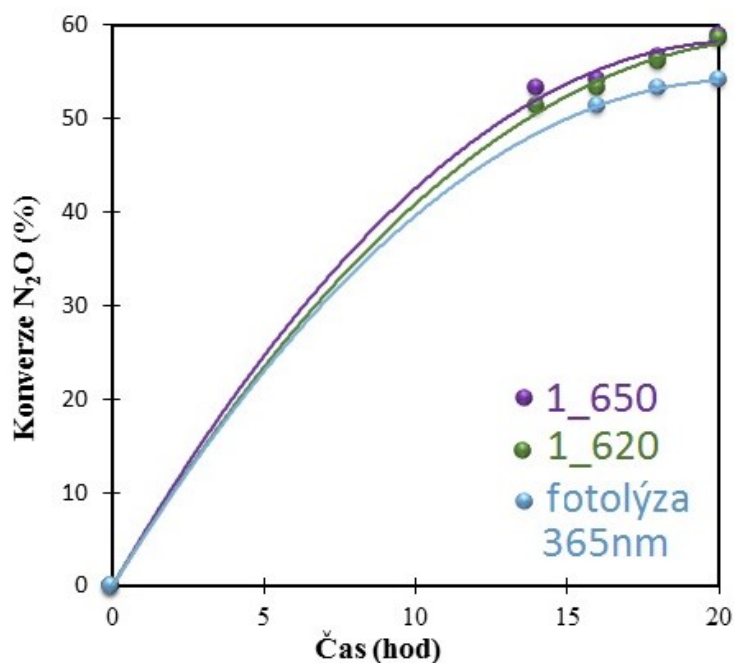
Vzorky byly testovány na fotokatalytický rozklad oxidu dusného. Z naměřených dat byla vypočtena konverze N₂O dle rovnice (13).

$$X_A = \frac{c_{A0} - c_A}{c_{A0}} \quad V = konst. \quad (13)$$

kde: c_{A0} počáteční koncentrace látky A (mol·dm⁻³)

c_A koncentrace látky A v daném čase (mol·dm⁻³)

Vypočtené hodnoty konverze pro testované kompozity (1_620 a 1_650) byly vyneseny do grafické závislosti (*obr. 4.10*) a porovnány s hodnotami fotolýzy (reakce bez přítomnosti fotokatalyzátoru).



Obr. 4.10 Závislosti konverze N₂O na čase v přítomnosti kompozitů 1_620 a 1_650, porovnány s fotolýzou.

Z naměřených výsledků je patrné, že připravené kompozity jsou aktivní při fotokatalytickém rozkladu N₂O v oblasti UVA záření. Zároveň lze říct, že vzorky č. 1 kalcinované na teplotu 620 a 650 °C vykazují téměř stejnou fotokatalytickou aktivitu při rozkladu N₂O.

5 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce byla zaměřena na optimalizaci metody přípravy kompozitu typu g-C₃N₄/montmorillonit. V rámci této práce byly připraveny dva typy vzorků: melamin/montmorillonit (vzorek č. 1) a melamin hydrochlorid/montmorillonit (vzorek č. 2). Vzniklé kompozity byly kalcinovány na teploty 450, 550, 600, 620, 650 a 700 °C s cílem stanovit optimální teplotu pro přípravu g-C₃N₄.

Pomocí rentgenové difrakční analýzy byly charakterizovány všechny připravené vzorky č. 1 a č. 2. Pouze v difrakčních záznamech pro vzorek č. 1 (1_550, 1_600, 1_620, 1_650 a 1_700) se objevují oba charakteristické píky pro g-C₃N₄ (pro rovinu (0 0 2) $d = 0.32$ nm a pro rovinu (1 0 0) $d = 0.69$ nm). Pro všechny vzorky č. 2 se od kalcinační teploty 450 °C objevuje pouze jeden charakteristický pík pro g-C₃N₄ (pro rovinu (0 0 2) $d = 0.32$ nm). Přítomnost g-C₃N₄ ve vzorcích 1_450 až 1_650 potvrdila infračervená spektroskopie. Takový závěr nelze jasně udělat pro vzorek č. 2. Jelikož difrakční záznamy a infračervená spektra jasně nepotvrdily přítomnost g-C₃N₄ u kalcinovaných vzorků č. 2, z tohoto důvodu tyto vzorky nebyly dále analyzovány.

Difúzně reflektanční spektroskopie pro kalcinované vzorky č. 1 potvrdila vznik uspořádanějších sítí triazinových kruhů u vzorků 1_550 až 1_650. Hodnota zakázaného pásu u vzorků 1_600 a 1_620 je téměř stejná jako hodnota zakázaného pásu pro g-C₃N₄. Fotoluminiscenční emisní spektra byla naměřena pro vzorky 1_550 až 1_650. Emisní vlnová délka 457 nm pro 1_650 se nejvíce blíží hodnotě 450 nm pro g-C₃N₄.

Fotoproudová spektroskopie potvrdila fotokatalytickou aktivitu vybraných vzorků (1_550-1_650) v oblasti 320-420 nm. Na základě tohoto měření byly vybrány vzorky 1_620 a 1_650 pro testování fotokatalytického rozkladu N₂O. Oba tyto vzorky vykazují 58 % konverzi N₂O po dvaceti hodinách.

Závěrem lze říci, že pro přípravu fotoaktivního kompozitu g-C₃N₄/montmorillonit se ukázal jako vhodný vzorek č. 1, který byl připraven z melaminu a montmorillonitu mletím při 700 ot/min a dále kalcinován na teploty 620 na 650 °C.

6 CITOVANÁ LITERATURA

- [1] **HAVEL, Milan a Petr VÁLEK.** Oxid dusný. In: *Arnika* [online]. b.r. [cit. 2017-02-27]. Dostupné z: <http://arnika.org/oxid-dusny>
- [2] Oxid dusný. In: *Integrovaný registr znečištění* [online]. b.r. [cit. 2017-03-07]. Dostupné z: <http://www.irz.cz/node/76>
- [3] Grafická ročenka: X. Emise skleníkových plynů. In: *Český hydrometeorologický ústav* [online]. 2015 [cit. 2017-03-07]. Dostupné z: http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/15groc/gr15cz/X_sklplyny_CZ.html
- [4] **BOROVEC, Karel, Pavel DANIHELKA a Tadeáš OCHODEK.** *Acta Montanistica Slovaca* [online]. 1998, 3(3) [cit. 2017-03-07]. ISSN 1335-1788. Dostupné z: <http://actamont.tuke.sk/pdf/1998/n3/12borovec.pdf>
- [5] **MAMBA, G. a A.K. MISHRA.** Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016, **198**, 347-377. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.05.052. ISSN 09263373. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337316304003>
- [6] **PETRLÍK, Jindřich RNDr a Ing. Petr VÁLEK.** Melamin. *Arnika* [online]. b.r. [cit. 2017-03-09]. Dostupné z: <http://arnika.org/melamin>
- [7] **BRETTI, Clemente, Concetta DE STEFANO, Gabriele LANDO a Silvio SAMMARTANO.** Thermodynamic properties of melamine (2,4,6-triamino-1,3,5-triazine) in aqueous solution. Effect of ionic medium, ionic strength and temperature on the solubility and acid–base properties. In: *Fluid Phase Equilibria* [online]. 2013, **355**, s. 104-113 [cit. 2017-02-25]. DOI: 10.1016/j.fluid.2013.06.056. ISSN 03783812. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378381213003397>
- [8] **WANG, Hongji.** *Investigations into Carbon Nitrides and Carbon Nitride Derivatives*. Yantai, China, 2013. Dissertation. Ludwig-Maximilians-Universität München. Vedoucí práce Prof. Dr. Bettina Lotsch a Prof. Dr. Thomas Bein.

- [9] **PAPAILIAS, I., T. GIANNAKOPOULOU, N. TODOROVA, D. DEMOTIKALI, T. VAIMAKIS a C. TRAPALIS.** Effect of processing temperature on structure and photocatalytic properties of g-C₃N₄. *Applied Surface Science*. 2015, **358**, 278-286. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.08.097. ISSN 01694332. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433215019108>
- [10] **XU, Jingsan, Markus ANTONIETTI a Menny SHALOM.** Moving Graphitic Carbon Nitride from Electrocatalysis and Photocatalysis to a Potential Electrode Material for Photoelectric Devices. *Chemistry - An Asian Journal*. 2016, **11**(18), 2499-2512. DOI: 10.1002/asia.201600857. ISSN 18614728. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/asia.201600857>
- [11] **WEISS, Zdeněk a Miloš KUŽVART.** *Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití*. Vyd. 1. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-0868-5.
- [12] Systematická mineralogie. *Muzeum Mineral* [online]. b.r. [cit. 2017-03-16]. Dostupné z: http://muzeum.mineral.cz/mineralogie/ucebnice/system_min/
- [13] Systematická mineralogie: Silikáty. In: *Muzeum Mineral* [online]. b.r. [cit. 2017-04-27]. Dostupné z: http://muzeum.mineral.cz/mineralogie/ucebnice/system_min/s_49.php
- [14] **RICHTER, Rostislav.** JÍLOVÉ MINERÁLY. In: <http://web2.mendelu.cz> [online]. b.r. [cit. 2017-03-06]. Dostupné z: http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/agrochemie_pudy/jilove_mineraly.htm
- [15] **VÁVRA, Václav a Zdeněk LOSOS.** Fylosilikáty. In: *Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium* [online]. b.r. [cit. 2017-03-06]. Dostupné z: http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_13_fylosil/kap_7_13_fylosil.htm
- [16] Smektit. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. b.r. [cit. 2017-03-06]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Smektit>
- [17] Montmorillonite. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. Wikimedia Foundation, 2001 [cit. 2017-02-26]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Montmorillonite>
- [18] *Montmorillonit* [online]. In: . b.r. [cit. 2017-03-06]. Dostupné z: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Montmorillonit.png>

- [19] **OLAD, Ali.** Polymer/Clay Nanocomposites. *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites* [online]. InTech, 2011 [cit. 2017-02-26]. DOI: 10.5772/14464. ISBN 978-953-307-202-9. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/advances-in-diverse-industrial-applications-of-nanocomposites/polymer-clay-nanocomposites>
- [20] **KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH.** *Úvod do studia materiálů*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-708-0568-4.
- [21] Nanokompozity na bázi polymer/jíl. In: *Ústavu fyziky a materiálového inženýrství* [online]. b.r. [cit. 2017-02-25]. Dostupné z: <http://ufmi.ft.utb.cz/texty/nano/nano6.pdf>
- [22] **GILMAN, J.** Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Applied Clay Science*. 1999, **15**(1-2), 31-49. DOI: 10.1016/S0169-1317(99)00019-8. ISSN 01691317. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169131799000198>
- [23] **SINHARAY, S a M BOUSMINA.** Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science*. 2005, **50**(8), 962-1079. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2005.05.002. ISSN 00796425. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642505000320>
- [24] **MÁSILKO, Jiří.** Rentgenová difrakční analýza na práškových vzorcích. In: *ChemPoint* [online]. Fakulta chemická VUT v Brně, b.r. [cit. 2017-04-09]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/rentgenova-difracni-analyza-na-praskovych-vzorcich>
- [25] **KLOUDA, Pavel.** *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-863-6907-2.
- [26] **NOVOTNÁ, Radka, Tomáš ŠILHA a Zdeněk TRÁVNÍČEK.** Spektrální metody studia chemických látek. In: *Katedra anorganické chemie* [online]. Olomouc, 2011 [cit. 2017-03-27]. Dostupné z: http://agch.upol.cz/userfiles/file/Spektralni_metody.pdf